



**Untersuchungen zu Strukturbildungsphänomenen
in der Pelletierungs flockung in Abhängigkeit
von der Prozessführung im Hinblick auf
die Optimierung der Feststoffkonditionierung**

Von Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung
des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

von

Diplom-Ingenieurin
Wiktoria Walaszek

aus Stalowa Wola, Polen

Gutachter: Prof. Dr. habil. Peter Ay
Gutachter: Prof. Dr. habil. Ulrich Riebel

Tag der mündlichen Prüfung: 25.01.2007

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur Strukturcharakterisierung modifizierter Flockenaggregate; Pelletflocken während der Feststoffkonditionierung. Die Besonderheit der Konditionierung durch Pelletierungsflockung liegt im gezielten Aufbau von Aggregaten mit definierten Eigenschaften. Die Entstehung der runden, dichten und stabilen Pelletflocken setzt eine optimale Kombination mehrerer Prozessbedingungen voraus. Unter Verwendung verschiedener Suspensionen wurden die Pelletflocken in Abhängigkeit von der Prozessführung und den Prozessparametern untersucht.

Die in der verfügbaren Literatur gefundenen Unstimmigkeiten zwischen den theoretischen Strukturmodellen in der Pelletierungsflockung und der Interpretation der praktischen Ergebnisse bilden den Ausgangspunkt der Untersuchungen. Es wird gezeigt, dass infolge der überwiegend in der Theorie der Pelletierungsflockung beschriebenen Prozessführung keine Zwiebelstruktur, sondern ein als Himbeerstruktur bezeichneter Aufbau der Pelletflocken entsteht. Daraufhin wurde eine Erweiterung der bekannten theoretischen Modelle um das Himbeerstrukturmodell vorgeschlagen.

Pelletflocken nach dem Modell der Zwiebelstruktur zeichnen sich durch sehr gute flockenrelevante Eigenschaften aus, jedoch ist ihre sehr zeitaufwendige Herstellung nicht praktikabel. Pelletflocken mit Himbeerstruktur stellen einen gelungenen Kompromiss zwischen den flockenrelevanten Parametern wie Dichte, Form, Größe und den prozessrelevanten Eigenschaften wie Konditionierungszeit und Handhabung dar. Zudem weisen derartige Pelletflocken verbesserte Eigenschaften wie Entwässerungs- und Eindickfähigkeit auf.

Für die Zukunft bilden die erzielten Ergebnisse auf dem Gebiet der Pelletierungsflockung die Basis zur gezielten Beeinflussung der Struktureigenschaften und Entwicklung leistungsfähiger Reaktorsysteme.

Abstract

This work deals with structure building phenomena of modified floc aggregates; pellet flocs during the conditioning of slurries. The characteristic of this conditioning, here termed pelleting flocculation, is the creation of floc aggregates with defined features. Only when several process parameters are fulfilled at the same time, round, dense and stable pellet flocs can be produced.

Accordingly, pellet flocs made of different slurries have been examined upon different experimental conditions like process performance, solid matter and flocculant concentration, mixing energy input, pelletizing time.

The literature provides a theoretical growth model of such pellet flocs with a high degree of structural order that is called onion-like structure. Consequently, in reported cases of pelleting flocculation this kind of internal buildup of flocs was strongly suggested. Contrary to these statements, the reasoning presented here as well the experimental results demonstrate that the predominantly non-uniform interior structure of pellet-flocs, with termed raspberry-like structure in this case, is the result of sludge conditioning by pelleting flocculation.

Although pellet flocs with onion-structure possess very favorable attributes, their production is combined with operating expense and therefore not feasible. At this juncture aggregates with raspberry structure represent an acceptable compromise between the flocs attributes such as density, form, size and the operating conditions like conditioning time and process handling. Thus, generated pellet flocs reveal the optimisation potential for sludge treatment manifested by improved thickening and dewatering ability.

The results obtained in this work suggest a means by which floc properties might be optimally tailored for specific solid-liquid separations including the development of more effective reactors.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Aufbereitungstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus.

Mein besonderer Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr.-Ing. P. Ay für seine wissenschaftliche Begleitung sowie die Schaffung optimaler Arbeitsbedingungen. Herrn Prof. Dr. U. Riebel danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Aufbereitungstechnik und den Kollegen befreundeter Lehrstühle ☺ möchte ich mich für die kollegiale Atmosphäre, Hilfsbereitschaft, tat- und wortkräftige Unterstützung bedanken.

Dies gilt in gleichem Maße für die zahlreichen Studierenden, welche mir durch ihren engagierten Einsatz im Rahmen ihrer Studien- und Diplomarbeiten wertvolle Beiträge und Resultate geliefert haben.

Last but not least danke ich meinem Mann Daniel für die Geduld, Ermutigungen und Hilfestellung während der gesamten Zeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Grundlagen der Pelletierungsflockung	3
2.1	Ableitung der Pelletierungsflockung	3
2.1.1	Flockungsprozesse aus Sicht der Pelletierungsflockung	4
2.1.1.1	Elektrostatische Wechselwirkungen	4
2.1.1.2	Flockungsmechanismen	6
2.1.1.3	Transportmechanismen - Flockungskinetik	8
2.1.1.4	Energieeintrag	10
2.1.2	Aufbauagglomeration aus Sicht der Pelletierungsflockung	13
2.1.2.1	Reaktorkonstruktion	14
2.1.2.2	Agglomeratbildung/Wachstumsmechanismen	15
2.1.2.3	Mechanische Beanspruchung und Verdichten	17
2.1.2.4	Formeigenschaften	18
2.2	Entwicklung der Pelletierungsflockung	18
2.3	Eigenschaften der Pelletflocken	22
2.3.1	Größe und Form	23
2.3.2	Dichte und Porosität	23
2.4	Grundelemente der Pelletierungsflockung	24
2.4.1	Mechanische Synärese	25
2.4.2	Modellvorstellungen	27
2.5	Modellerweiterung	29
3	Experimentelle Untersuchungen	33
3.1	Versuchsmaterial	33
3.1.1	Schlammssysteme	33
3.1.1.1	Kaolinsuspension	36
3.1.1.2	Eisenhydroxidschlamm	38
3.1.1.3	Spülschlamm	38
3.1.1.4	Faulschlamm	39

3.1.2	Flockungsmittel	39
3.2	Versuchsaufbau und Durchführung	40
3.2.1	Verwendete Reaktoren	40
3.2.1.1	Drehrohrreaktor	40
3.2.1.2	Kegelreaktor	41
3.2.2	Herstellung der Pelletflocken	42
3.2.2.1	Pelletflocken mit Zwiebelstruktur	42
3.2.2.2	Pelletflocken mit Himbeerstruktur	43
3.3	Auswertungsmethoden	44
3.3.1	Bestimmung des Energieeintrages	44
3.3.2	Charakterisierung der Pelletflocken mittels Bildanalyse	45
3.3.2.1	Wachstumsvorgänge und Größenverteilung der Pel- letflocken	45
3.3.2.2	Strukturaspekte	45
3.3.3	Charakterisierung der Pelletflocken mittels Sedimentationsana- lyse	50
3.3.3.1	Dichtebestimmung	52
3.3.3.2	Bestimmung der Gesamtporosität	54
3.3.3.3	Trockenrückstand	54
3.3.4	Entwässerungsverhalten	54
4	Strömungsverhältnisse in Reaktoren zur Pelletierungsflockung	57
4.1	Drehrohrreaktor	57
4.2	Kegelreaktor	58
4.2.1	Energieeintrag	59
4.2.2	Rührcharakteristik	60
4.2.3	Makro- und Mikromischen	61
4.2.4	CFD-Simulation	63
5	Pelletierungsflockung im Drehrohrreaktor	65
5.1	Pelletflocken mit Zwiebelstruktur	65
5.1.1	Wachstum	65
5.1.2	Struktureigenschaften	69
5.1.3	Prozessrelevante Kennwerte	74
5.1.3.1	Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit . . .	74
5.1.3.2	Dichte	75
5.1.3.3	Porosität	77
5.2	Pelletflocken mit Himbeerstruktur	77
5.2.1	Wachstum - Pelletflockengrößenverteilung	78

5.2.2	Struktureigenschaften	80
5.2.3	Prozessrelevante Kennwerte	83
5.3	Vergleich der postulierten Strukturmodelle	86
6	Pelletierungs flockung im Kegelreaktor	89
6.1	Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus Kaolinsuspension	89
6.1.1	Wachstum	90
6.1.2	Struktureigenschaften	94
6.1.3	Prozessrelevante Kennwerte	99
6.1.3.1	Dichte	99
6.1.3.2	Porosität	101
6.2	Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus realen Schlammsystemen . . .	107
6.2.1	Wachstum	108
6.2.2	Struktureigenschaften	113
6.2.3	Prozessrelevante Kennwerte	117
6.2.3.1	Dichte	117
6.2.3.2	Porosität	119
7	Praxisrelevante Bewertung der Pelletierungs flockung	121
7.1	Eindickungsverhalten	121
7.2	Entwässerungsverhalten	123
7.3	Schlammvolumenindex	126
7.4	Einordnung der Pelletierungs flockung in die Schlammbehandlungskette	126
7.5	Ergänzende Anmerkungen	127
8	Übergreifende Diskussion	129
9	Zusammenfassung	135
A	Anhang	137
	Symbolverzeichnis	157
	Abbildungsverzeichnis	161
	Tabellenverzeichnis	166
	Literatur	169

1. Einleitung und Problemstellung

Bei den Prozessen der Suspensionsaufbereitung in Bezug auf die Aufkonzentrierung ist es oftmals aus Wirtschaftlichkeitsgründen erforderlich, feinkörnige und kolloidale Feststoffpartikel unter Verwendung von Hilfsstoffen zu agglomerieren. Dieser Vorgang, in dem Flockenaggregate entstehen, wird als Konditionierung bezeichnet.

Die Konditionierung von technischen Suspensionen und Schlämmen hat die Aufgabe, das Wasserbindungsvermögen der Partikel herabzusetzen, diese in abscheidbare Aggregate zu überführen und ferner eine effiziente Fest-Flüssig-Trennung zu gewährleisten.

Eine ökonomisch günstige Nachbehandlung hängt stark von der Flockenbeschaffenheit ab. Je dichter die Flocken sind, desto weniger Volumen nehmen sie ein und dadurch können z. B. höhere Durchsätze in Entwässerungsmaschinen realisiert werden. Weiterhin beeinflussen die Dichte und die Größe der Flocken die Kompressibilität des Dickschlammes und somit die Filtrationsleistung. Unter diesen Prämissen sind dichte, stabile und möglichst runde Flockenaggregate anzustreben.

In der vorliegenden Arbeit ist das Hauptziel, die Strukturbildungsphänomene der Aggregate in der Pelletierungsflockung zu untersuchen, die einen direkten Bezug zu den oben genannten Eigenschaften haben. Daraus sollten praxisrelevante Ansätze abgeleitet werden, um zur Durchsetzung des Verfahrens in der Suspensionsaufbereitung beizutragen.

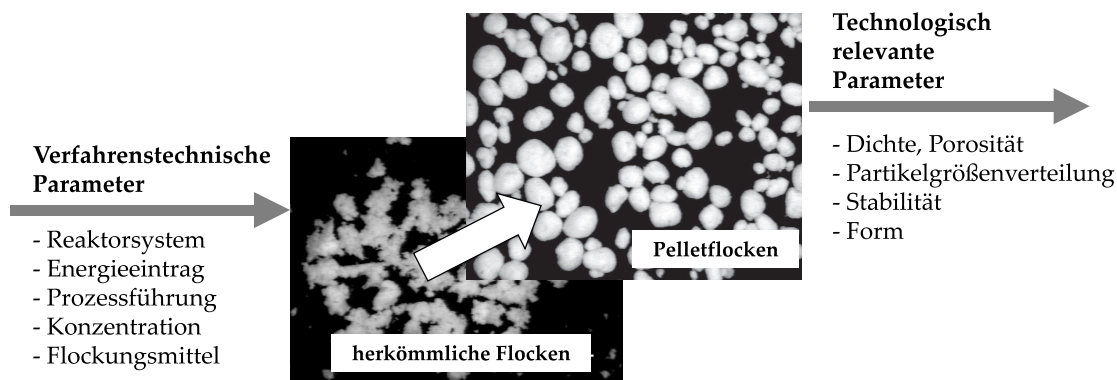


Abbildung 1.1: Darstellung des Grundprinzips der Pelletierungsflockung

Die Pelletierungsflockung lässt sich als eine Weiterentwicklung der Flockungstechnik kombiniert mit Elementen der Agglomerationstechnik bezeichnen. Im Sinne der Verfahrenstechnik handelt es sich dabei um eine weitestgehende Feststoffanreicherung in Flockenaggregaten - *Pelletflocken* unter Zugabe von organischen, hochmolekularen Polymeren und Einhaltung weiterer notwendiger Parameter (Abb. 1.1). Die Besonderheit derartiger Konditionierung liegt in dem gezielten Aufbau von Aggregaten mit definierten Eigenschaften (Dichte, Form, Partikelgrößenverteilung, Stabilität). Die Relevanz der Pelletflocken äußert sich in der anschließenden Nachbehandlung.

Die in der verfügbaren Literatur gefundenen Unstimmigkeiten zwischen den theoretischen Strukturmodellen in der Pelletierungsflockung und der Interpretation der praktischen Ergebnisse bilden den Ausgangspunkt der Untersuchungen.

Basierend auf der literaturgestützten Argumentation wird eine Erweiterung der ursprünglichen Definition vorgeschlagen und diskutiert (Kap. 2). Die postulierten Strukturmodelle; *Zwiebelstruktur* und *Himbeerstruktur* werden mit Hilfe einer Modellsuspension praktisch umgesetzt, ausgewertet und miteinander verglichen (Kap. 5). Nach der Bewertung der erzeugten Pelletflocken und der Prozessführung im Drehrohrreaktor findet eine Prozessoptimierung in Bezug auf die Verfahrensübertragung auf eine andere Reaktorgeometrie (Kegelreaktor) und seine Validierung mittels realer Suspensions- und Schlammsysteme statt (Kap. 6). Dabei erfolgt eine umfangreiche Erfassung der strukturellen Merkmale der Pelletflocken bei gleichzeitiger Definierung der Parametermatrix. Abgerundet werden die Untersuchungen zu Strukturbildungsphänomenen durch das Aufzeigen der Optimierungsziele in praktischer Anwendung der Pelletierungsflockung und ihrer möglichen Integration in eine Schlammbehandlungskette (Kap. 7).

Zum besseren Verständnis der Pelletierungsflockung wird dieser Prozess im Vorfeld als eine Kombination der Flockungs- und der Agglomerationstechnik dargestellt (Kap. 2). Im Verlauf der Analyse und Charakterisierung der Pelletflocken werden diese teils mit den Gesetzmäßigkeiten, die für die oben genannten Prozesse charakteristisch sind, beschrieben. Darüber hinaus liefert die Arbeit zusätzliche Erkenntnisse zur Rührtechnik, bei welcher die Pelletierungsflockung stattfindet (Kap. 4).

Für die Zukunft bieten die erzielten Ergebnisse auf dem Gebiet der Pelletierungsflockung den Schlüssel zur gezielten Beeinflussung der Struktureigenschaften und Entwicklung leistungsfähiger Reaktorsysteme.

2. Grundlagen der Pelletierungsflockung

2.1 Ableitung der Pelletierungsflockung

Die Pelletierungsflockung ist ein spezielles Flockungsverfahren zur Herstellung kugelähnlicher Aggregate aus einem in Flüssigkeit dispergiertem Feststoffsystem. Diese Aggregate zeigen vorteilhafte Eigenschaften in Hinblick auf eine anschließende Fest-Flüssig-Trennung. Zur Pelletierungsflockung kommt es, wenn mehrere Prozessbedingungen gleichzeitig erfüllt sind. Diese Prozessbedingungen sind für zwei Hauptgebiete der Verfahrenstechnik charakteristisch (Abb. 2.1); für die Aufbauagglomeration durch Pelletierung und für die Flockungstechnik. Zusammen bilden sie eine Schnittmenge, aus der sich der prozessmäßige Ursprung der Pelletierungsflockung ableiten lässt.



Abbildung 2.1: Pelletierungsflockung als Schnittmenge zweier Verfahrenstechniken

Im vorliegenden Abschnitt werden die für die Pelletierungsflockung relevanten Prozessmechanismen und Prozesseigenschaften erläutert. Darauf basierend werden die theoretischen Ansätze des Verfahrens dargestellt. Aufgrund einer kritischen Analyse der existierenden Berichte über die Pelletierungsflockung und der eigenen Untersuchungen folgt eine Vorstellung der erweiterten Definition der strukturellen Modelle. Im Mittelpunkt stehen dabei die Strukturparameter der erzeugten Pelletflocken.

2.1.1 Flockungsprozesse aus Sicht der Pelletierungsflockung

Flockungsprozesse¹ finden Anwendung in der Aufbereitung der dispersen Systeme aus zwei Gründen; erstens, um die feinst dispersen und kolloidalen Partikel in abtrennbare Aggregate (*Flocken*) zu überführen und zweitens, um das Wasserabgabevermögen von Suspensionen dabei zu steigern. Das Ziel ist eine effektive Fest-Flüssig-Trennung.

Im Verfahren der Pelletierungsflockung stehen die Flockungsprozesse im Vordergrund. Sie bilden ein komplexes System verschiedener Vorgänge in dispersen Systemen. Im Folgenden werden die ausgewählten Grundlagen der Flockung betrachtet, die in Hinblick auf die Bedeutung der Pelletierungsflockung relevant sind. Dazu zählen:

- Elektrostatische Wechselwirkungen
- Flockungsmechanismen
- Transportmechanismen
- Energieeintrag für Transport- und Flockungsmechanismen

2.1.1.1 Elektrostatische Wechselwirkungen

Die Schlammsysteme liegen am häufigsten in einer feindispersen, kolloidalen Form vor. Wegen der geringen Abmaße ist eine gewichtsinduzierte Feststoffentfernung durch Sedimentation nur bei extrem langen Standzeiten denkbar. Die kolloidalen Partikel sind in der Regel elektrische Ladungsträger mit überwiegend negativer Oberflächenladung. Dahinter verbergen sich diverse Mechanismen für das Zustandekommen der Ladungen [43, 115]. Sie resultieren aus dem Vorhandensein aktiver funktioneller Gruppen, die aufgrund der Umgebungsparameter (z. B. pH-Wert) und der Dissoziationsvorgänge ein positives oder negatives Potenzial aufweisen. Beispielsweise besitzen Schlammbakterien auf ihrer Hülle verschiedene Säure- und Basengruppen,

¹Aus chemischer und physikalischer Sicht ist der Begriff Flockung relativ unscharf, da er eine Vielzahl von Vorgängen einbezieht, bei denen sichtbar Flocken auftreten. Trotz der Unterteilung der Flockungsprozesse in zwei Mechanismen im Punkt 2.1.1.2, bezieht sich dieser Begriff in dieser Arbeit auf Flockenbildung mit polymeren Flockungsmitteln.

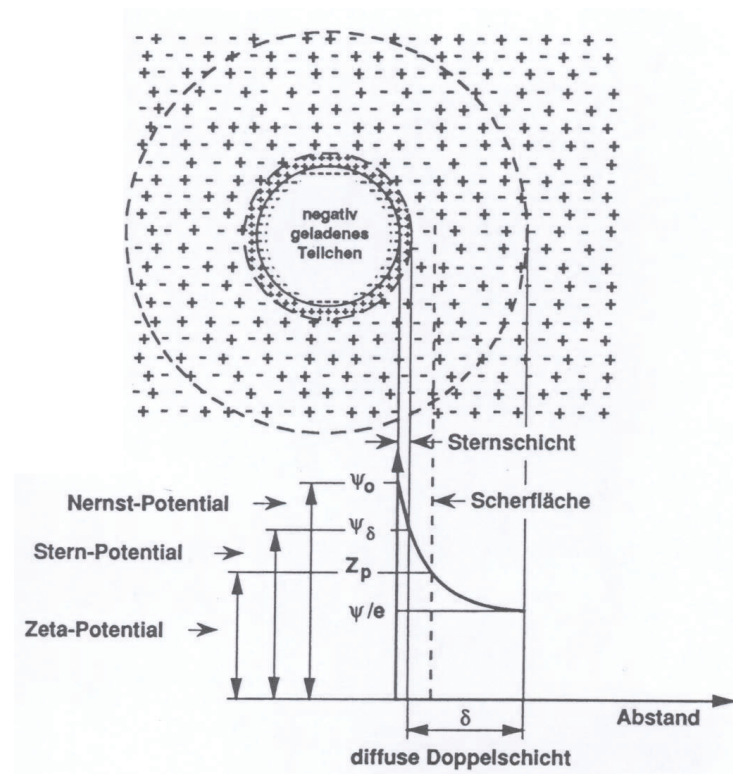


Abbildung 2.2: Doppelschichtmodell um ein negativ geladenes Teilchen nach [95]

hingegen weisen Partikel mineralischer Herkunft (z. B. Kaolin) häufig Ladungsüberschuss aufgrund der isomorphischen Substitutionen auf [66].

Die daraus resultierenden elektrostatischen Wechselwirkungen verursachen eine Abstoßung gleichgeladener Partikel und verhindern eine Selbstaggregation. Die aktiven Oberflächengruppen verursachen die Ausbildung einer Ladungswolke aus Gegenionen (Doppelschicht) um das Partikel herum (Abb. 2.2), wodurch eine abstoßende Wirkung zwischen den benachbarten Teilchen hervorgerufen wird. Die Höhe der Abstoßungskräfte wird über die Angabe des Zeta-Potentials ausgedrückt [82]. Das Vorzeichen des Zeta-Potentials ergibt sich aus der Summe aller aktiven Ladungen.

Durch die Zugabe entsprechender Chemikalien (Elektrolyte, Polyelektrolyte) werden die Doppelschichtabstoßungskräfte, wirksam in der Regel im Abstand bis zu 40 nm von der Partikeloberfläche, herabgesetzt. Die Abstoßungsbarriere wird durch einen Potentialabfall in der Stern-Schicht reduziert. Diese Effekte führen zur Destabilisierung bis hin zur Flockung, da hauptsächlich die VAN-DER-WAALS-Anziehungskräfte mit einer Reichweite von 20 nm, eine Haftung der Partikel herbeiführen können.

2.1.1.2 Flockungsmechanismen

Die Flockungsmechanismen können in Bereiche der Koagulation und Flockulation (Abb. 2.3) unterteilt werden, wobei verschiedene interpartikuläre Wechselwirkungen zu Grunde liegen [28, 30, 80]. Das Wirkprinzip der *Koagulation* beruht auf

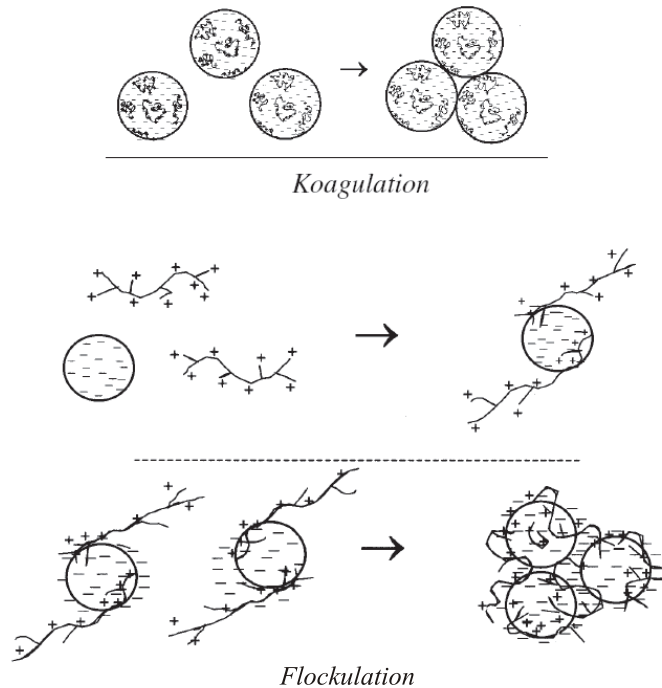


Abbildung 2.3: Flockenbildungsmechanismen

der Bildung von Flocken aufgrund der Verminderung der Abstoßungskräfte durch die Adsorption der entgegengesetzten (Poly)Ionen auf der Partikeloberfläche [4]. Die Koagulation kann in der Pelletierungsflockung als Vorkonditionierung eingesetzt werden, ist aber für die eigentliche Formgebung der runden Flockenstrukturen von geringer Bedeutung. Die Beimischung der Koagulationsmittel zum Schlamm verursacht lediglich die Bildung von Mikrofloken [56, 57, 117, 125] und findet meistens in den Zulaufleitungen des Reaktors statt.

Unter *Flockulation* wird die Flockenbildung aus den mit polymeren Flockungsmitteln² verbundenen Teilchen verstanden. Nach dem Mechanismus der Brückenbildung (engl. *bridging flocculation*) bilden die Polymere, nach dem Entfalten in der Flüssigkeit, brückenähnliche Verbindungen zwischen den Partikeloberflächen [79, 107]. Diese Polymerbrücken bewirken die Entstehung größerer und stabilerer Flocken, sowie eine höhere Sedimentations- und Filtrationsrate und führen schließlich zu einer besseren Klärwirkung. Aus diesen Gründen hat sich die Flockulation als effektivere Methode

²im Text auch als Abkürzung FM verwendet, bezieht sich nur auf die polymeren Flockungsmittel

in der Abwasser- und Schlammaufbereitung durchgesetzt [17, 93, 72]. Neben den genannten Hauptmechanismen können noch weitere Flockungsmechanismen, wie z. B. Einschlussflockung oder Mosaikflockung, unterschieden werden [27].

In der Pelletierungsflockung liefern die polymeren Flockungsmittel den wichtigsten Beitrag zur Entstehung von runden, pelletähnlichen Flocken. Die Literaturstudie zeigt, dass es sich in allen Fällen um Polymere mit hohem Molekulargewicht - Polyacrylamide - handelt, deren Ladungsdichte oder Ionogenität der entsprechenden Anwendung angepasst werden muss. Die weitere Charakterisierung der in der Flockulation verwendeten Reagenzien erfolgt demzufolge am Beispiel von hochmolekularen Polyacrylamiden. Die Informationen zu anderen makromolekularen Flockungsmitteln sind u. a. in [93] zu finden.

Die synthetischen Polyacrylamide in der Pelletierungsflockung weisen im gelösten Zustand Molekulargewichte um 10^5 - 10^6 g/mol auf. Weiterhin lassen sich die Polyacrylamide wegen ihrer Ionogenität in nichtionogene, anionische und kationische gliedern. Die erste Gruppe stellt in der Regel technisch reines Polyacrylamid dar und zeigt in der Lösung einen neutralen Charakter. Die anionischen Flockungsmittel sind Copolymere von Acrylamid mit zunehmenden Anteilen von Acrylat oder Aminoester-Gruppen, die den Polymeren in wässriger Lösung durch Dissoziation funktioneller Gruppen eine negative Ladung geben. Kationische Polyacrylamide entstehen durch Copolymerisation von Acrylamid mit kationisch modifizierten Acrylsäureestern oder -amiden

Nach der Herstellung einer verdünnten Lösung (i.d.R. 0,1%) ³, liegen die Moleküle als statistische Knäule vor. Dies trifft nur für ungeladene FM-Moleküle zu. Im Falle der ionoaktiven Flockungsmittel, welche vorwiegend in der Pelletierungsflockung eingesetzt werden, führen die abstoßenden elektrostatischen Kräfte zwischen den Molekülsegmenten zur Streckung der Knäule. Als Grenzfall kann hier die Vorstellung eines „wurmartigen“ Moleküls betrachtet werden [101]. Die Länge der gestreckten Moleküle ermöglicht die Flockenbildung durch die bereits erwähnte Brückenbildung und lässt die Phenomene bei der Entstehung der Pelletflocken plausibel nachvollziehen [105, 122].

(Abb. 2.4) [38].

Bei den nichtionischen Polymeren beruhen die Wechselwirkungen mit den Feststoffteilchen auf der Bildung von Wasserstoffbrücken. Bei den ionogenen Flockungsmitteln sind die Wechselwirkungen elektrostatischer Natur mit gleichzeitigem La-

³Auf Grundlage der Konzentration-Viskosität-Beziehung der Flockungsmittel wird von zwei Zuständen ausgegangen; von einer konzentrierten Lösung und einer verdünnten Arbeitslösung. Der Übergang zwischen den beiden Lösungszuständen wird meist bei einer Konzentration von etwa 0,1% angesehen [65].

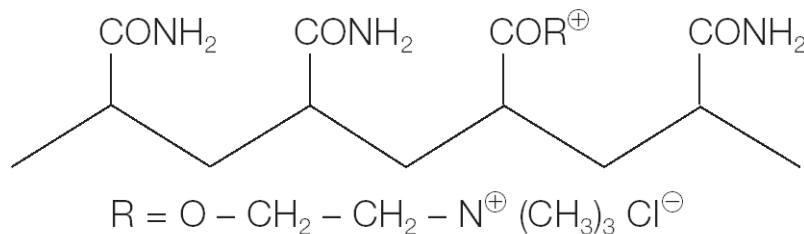


Abbildung 2.4: Modifiziertes Polyacrylamid, kationisch

dungsaustausch. Dabei werden die funktionellen Molekülgruppen (z. B. $-\text{CONH}_2$, $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}^{3+}$) an den aktiven Oberflächenzentren (z. B. $-\text{OH}$, $-\text{O}$) elektrostatisch fixiert und führen eine bedingte Entstabilisierung der Partikeloberfläche herbei. Das mittlere Verhältnis der aktiven Gruppen zu den Acrylat- bzw. Aminoester-Gruppen bestimmt bei vollständiger Dissoziation die maximal mögliche Ladungsdichte. Beträgt der Anteil der aktiven Gruppen weniger als 20%, so spricht man von schwacher Ladungsdichte, bei 35 bis 65% von mittelstarker und bei Anteilen von $> 70\%$ von hoher Ladungsdichte.

Die aufgeführten Eigenschaften von Flockungsmitteln bewirken die Bildung von großen und voluminösen Makroflocken, die sich leicht aus der Suspension entfernen lassen. Nicht zu vernachlässigen bei diesem Mechanismus ist die optimale FM-Menge bezogen auf die Feststoffmenge. Diese korreliert mit einem Bedeckungsgrad⁴ von ungefähr 0,5. Bei geringerem Bedeckungsgrad können nicht genügend Molekülbrücken ausgebildet werden. Sind zu viele FM-Moleküle in der Lösung vorhanden, kommt es zu sterischer Repulsion [32, 33, 100].

Darüber hinaus ist für die Bildung der Pelletflocken während der Pelletierungsflockung ebenfalls eine gewisse Flexibilität im Formungsprozess maßgebend. Die Länge des Polymerstranges lässt Formänderungen zu, ohne dass eine Pelletflocke sofort bricht. Dieser Prozess findet nur bei bestimmter Mischintensität statt, denn wie auch andere Flocken unterliegen die Pelletflocken dem Zerstörungsprozess, wenn die Scherbeanspruchungen die polymeren Bindungskräfte übersteigen. Diese Thematik wird im Nachfolgenden detaillierter betrachtet.

2.1.1.3 Transportmechanismen - Flockungskinetik

Transportvorgänge, die zu Kontakt- und Haftmechanismen zwischen den entstabilisierten Teilchen führen, werden in perikinetisch und orthokinetisch unterteilt [15]. Perikinetische Transportmechanismen ergeben sich aus der Brown'schen Molekularbewegung, aus der Diffusion der Teilchen (Abb. 2.5a) und sind nur für die Teilchen

⁴Summe der aktiven Ladungen des FMs, bezogen auf die Ladungsmenge des Feststoffs

kleiner 1 Mikrometer relevant. Dieser Kollisionsmechanismus spielt sowohl in der Flockungstechnik als auch in der Pelletierungsflockung eine untergeordnete Rolle. Orthokinetische Transportvorgänge basieren auf einem konvektiven Transport, entstehen von Schergradienten in der Strömung infolge von externen Energieeinträgen, beispielsweise durch Rühren oder Geschwindigkeitsprofile in Rohren (Abb. 2.5b, c). Dieser Energieeintrag verleiht den Teilchen ausreichend kinetische Energie, so dass sie die Abstoßungsbarriere passieren und sich dauerhaft aneinander anlagern können (Flockenbildung).

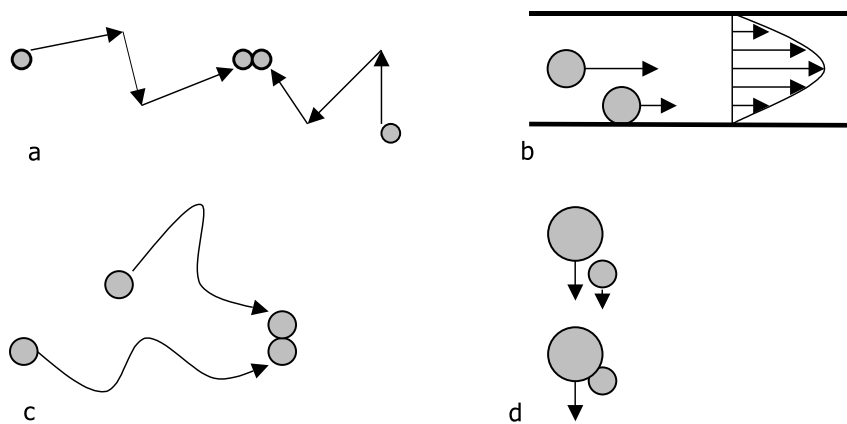


Abbildung 2.5: Darstellung der Mechanismen des klassischen Flockungsprozesses; a) perikinetische Flockung, b) orthokinetische Flockung (laminarer Anteil), c) orthokinetische Flockung (turbulenter Anteil), d) differentielle Sedimentation

In Abhängigkeit des Transportmechanismus existieren Ansätze für die Flockenbildungskinetik, die sich auf die bekannte SMOLUCHOWSKI-Gleichung zurückführen lassen (Gl. 2.1) [113].

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum \beta_{ij} N_i N_j - N_k \sum \beta_{ik} N_i \quad (2.1)$$

Die Flockenanzahl N in jeder Größenklasse ergibt sich aus der Bildungsrate von k -fachen Aggregaten aus beliebigen kleineren Primärteilchen i und j . Da bei der Addition jede Kollision doppelt berücksichtigt wird, muss der Faktor $1/2$ vorangestellt werden. Der zweite Term beschreibt den Verlust an k -fachen Aggregaten durch Kollision mit anderen. Die Gleichung wird durch die Anpassung der Konstanten der Kollisionsrate β an die herrschenden Strömungsverhältnisse modifiziert [36].

Die Grundgleichung von SMOLUCHOWSKI ist nur für irreversible Anlagerung gültig, eine eventuelle Größenänderung der Aggregate durch Zerstörungsvorgänge bleibt unberücksichtigt. Mit fortschreitenden Kenntnissen auf dem Gebiet der Flockung wurden in das Modell auch Nebenfunktionen implementiert, die die Flockenzerstörung durch Bruch und Erosion erfassen [90, 104], oder sogar Rührintensität und Flo-

ckungsmitteladsorption berücksichtigen [48]. Die Kombination der neuesten CFD-Simulationen mit den physikalischen Ansätzen erlaubt heutzutage eine nährungsweise realistische Wiedergabe der Flockungsprozesse im Labormaßstab. Die Anwendbarkeit der Gleichung auf die Beschreibung praxisnaher Systeme bleibt, aufgrund der Komplexität eines realen Flockungsvorganges, jedoch beschränkt [102].

Da der von der SMOLUCHOWSKI-Gleichung abgeleitete Ansatz ein eindimensionales Modell mit einer Variable (Flockengröße) darstellt, lassen sich damit die Phänomene der Porositätsänderung nicht erfassen, welche eine wichtige Rolle in der Pelletierungsflockung spielen. Dieses Problem wurde bereits in der Agglomerationstechnik erkannt, in der einige erweiterte Ansätze auf Basis der multidimensionalen Populationsbilanzen erprobt werden [59].

2.1.1.4 Energieeintrag

Eine erfolgreiche Flockenbildung erfordert angemessene Turbulenzen der Suspensionsströmung, die eine rasche und gleichmäßige Vermischung der Reagenzien sowie genügend hohe Kollisionsraten zwischen den Partikeln während der ersten Adsorptionsstufe gewährleistet. Diese Turbulenzen werden während der orthokinetischen Phase der Flockung überwiegend mit Hilfe von Rührvorrichtungen erreicht, so dass es zur Bildung von Flockenstrukturen höherer Ordnung (z. B. Pelletflocken) kommen kann. Aus diesem Grund werden die Aspekte der Turbulenzerzeugung und deren Einfluss auf die Flockeneigenschaften und vor allem auf die Pelletflockeneigenschaften im Nachfolgenden näher erläutert.

In der Praxis verlaufen die Flockungsprozesse unter Einfluss der turbulenten Strömung. Aufgrund der Impulsübertragung in der Flüssigkeit entstehen zuerst die primären Makroturbulenzen, die den Mischvorgang steuern. Folglich kommt es zur Ausbildung von sekundären Mikroturbulenzen, die für die Kollisionsvorgänge sowie für das Zerteilen der Aggregate verantwortlich sind. Die Dimensionen der Turbulenzen lassen sich anhand der Wirbel unterschiedlicher Größe und Intensität darstellen. Der Makromaßstab Λ charakterisiert die Abmessungen der sich bildenden größten Wirbel. Er ist proportional der Abmessung des Turbulenzerzeugers normal zur Strömungsrichtung [98].

$$\Lambda \propto d_H \quad (2.2)$$

Die Bildung und Erhaltung der primär erzeugten Makrostrukturen der Turbulenzen benötigen ständigen Energieeintrag z. B. durch Mischorgane oder Freistrahlen. Durch die Umwandlung der geordneten Bewegung der Grundströmung in die Energie der ungeordneten Turbulenzen und schließlich in Wärme kommt es zur Zerstreuung der Energie. Dieser Vorgang wird als Dissipation der Energie bezeichnet. Die Dissipationsrate ε ist die aus der Grundströmung entnommene Energie pro Massen- und

Zeiteinheit (Gl. 2.3) und entspricht dem spezifischen Leistungseintrag des Rührers (Gl. 3.1). Sie ist bei stationären Prozessen zeitgemittelt annähernd konstant und wird als eine der Hauptmodellierungsgrößen in den Flockungsvorgängen verwendet, wenn die Aggregatabmessungen die Dimensionen der kleinsten Wirbel im System nach Gleichung 2.4 überschreiten [29, 112].

$$\varepsilon = P/m \quad (2.3)$$

Die Größe der kleinsten Wirbel l_D ist entsprechend der Theorie der Isotropie der Mikroturbulenz von KOLMOGOROV durch folgende Beziehung beschrieben [129]:

$$l_D = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (2.4)$$

Zwischen den beiden Grenzwerten befindet sich eine Wirbelkaskade mit stetig abnehmenden Wirbelabmessungen.

Die Wirbelstrukturen der Makroturbulenz erfassen folgenden Bereich:

$$\lambda \approx 4r_w \geq 0,4\Lambda \quad (2.5)$$

An den Bereich der Makroturbulenzen schließt sich der Bereich der turbulenten Strukturen an, auf den die Gesetze der Mikroturbulenz anwendbar sind:

$$(7...20)l_D < \lambda/4 \approx r_w < 0,1\Lambda \quad (2.6)$$

Nach KOLMOGOROV existieren mit Strukturen von $r_w \geq (12,2 \text{ bis } 20)l_D$ der Trägheitsbereich und mit $r_w \leq (7 \text{ bis } 12,2)l_D$ der Dissipationsbereich der Mikrotrubulenz, in denen die Wirbel durch die kinematische Reibung endgültig in Wärme umgewandelt werden.

Die Dissipationsraten sind in Reaktoren ortsabhängig. Die Maxima ε_{max} treten in der Nähe der Turbulenzerzeuger auf. Minimalwerte der Dissipationsrate sind in einiger Entfernung zur Turbulenzquelle messbar. Das Dissipationsverhältnis $\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon}$ lässt Rückschlüsse auf das Einsatzgebiet der Rührausrüstung zu. Für Dispergierprozesse ist ein großes Dissipationsverhältnis günstig. Sind dagegen im Fluid agglomerierte Strukturen vorhanden, so sollen hohe örtliche Dissipationen vermieden werden, damit sich auch das Dissipationsverhältnis verringert. In Rührausrüstungen und Strahlreaktoren sind Werte $\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon} = 5 \text{ bis } 200$ üblich [98].

Es gilt zu berücksichtigen, dass neben der Rührerform die Reaktorgeometrie ebenfalls einen Einfluss auf die Verteilung der Energiedissipationsregionen hat [67]. Unter gleichen Betriebsbedingungen erhöht der Einsatz von Strombrechern die Rührleistung eines Blattrührers um den Faktor 20 [129].

Eine erweiterte Möglichkeit der Strömungscharakterisierung stellt der Schergradient dar, welcher durch folgende Beziehung beschrieben wird (Gl. 2.7):

$$G = \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} = \left(\frac{P}{\eta V} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

In der Flockungstechnik wird er sowohl mit der Kollisionsrate und der Haftwahrscheinlichkeitsrate als auch mit der Flockenzerstörung von Aggregaten in Verbindung gebracht [19, 24, 25].

Eine klassische Flockung verläuft in der Regel in zwei Mischregimen. Anfänglich wird die Vermischung durch hohe Schergradienten verwirklicht, die anschließend schnell auf ein niedriges Niveau abklingen müssen, damit Kollisionen noch gefördert werden, aber das Zerteilen gebildeter Flocken durch turbulente Beanspruchungen ausgeschlossen wird. Die Art der Durchführung der beiden Phasen kann einen erheblichen Einfluss auf das Flockungsergebnis und die angestrebten Flockenparameter haben [34, 68, 77, 45]. Es treten Schergradienten im Bereich von 300 bis 1000 s^{-1} auf [83]. Schergradienten sind somit optimal wirksam in Hinblick auf die angestrebten Flockenparameter in einem begrenzten Bereich [11, 31].

Im Gegensatz dazu findet die Pelletierungsflockung offensichtlich unter dem Einfluss moderater Strömungsverhältnisse statt. Dafür sprechen einige Quellenangaben; in [109] wird von einem Schergradient von $G = 30 s^{-1}$ berichtet, welcher einer Rührerdrehzahl von 36 U/min entspricht. In weiterer Literatur finden sich charakteristische Prozessdrehzahlen zwischen 5 und 40 U/min [126, 117]. Eine ausführlichere Recherche zum Energieeintrag bei der Pelletierungsflockung erweist sich aufgrund der mangelnden Angaben in den verfügbaren Berichten als schwierig. Diese Problematik wird daher in dieser Arbeit genauer aufgegriffen.

Generell lässt sich die Rührcharakteristik der Pelletierungsflockung als turbulenzarm einstufen. Die langsame Mischung in der Pelletierzone gewährleistet einerseits die Bildung von Pelletflocken, andererseits ermöglicht sie die Erhaltung der gebildeten Strukturen über die gesamte Prozesszeit, die in einigen Fällen bis zu mehreren Stunden andauern kann [88]. Die Erfahrungen zeigen, dass die Überschreitung eines optimalen Energieeintrages die Ausbildung der Pelletflocken verhindert oder zu einem vorzeitigen Bruch oder einer Oberflächenerosion führt. Ein Mindestenergieeintrag ist ebenso notwendig, um die Roll- oder Kollisionsmechanismen in Gang zu halten und Absetzvorgänge zu minimieren.

Eine wichtige und bislang fehlende Ergänzung der Rührcharakteristik in der Literatur der Pelletierungsflockung stellen die Angaben von REYNOLDS-Zahl (Gl. 2.8) und NEWTON-Zahl (Gl. 2.9), oder dimensionslosen Rührerleistung, dar.

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot n \cdot d_D^2}{\eta} \quad (2.8)$$

$$\text{Ne} = \frac{P}{\rho n^3 d_D^5} \quad (2.9)$$

Der Betrag der *Re*-Zahl lässt auf den Strömungszustand der Rührerausrüstung schließen. Für jede Kombination der typischen Behälterform, der Einbauten und der Rührerform wird ein Bereich für die kritische REYNOLDS-Zahl (Re_c) angegeben, in dem unter den herrschenden Mischbedingungen der Übergang von dem laminaren in den turbulenten Strömungszustand stattfindet. Daran schließt sich der Übergangsbereich an, dessen obere Grenze durch die *Re*-Zahl der vollturbulenten Strömung (Re_{vt}) gekennzeichnet ist.

Die *Ne*-Zahl berücksichtigt Einflüsse, die sich aus der Geometrie der gewählten Mischvorrichtung ergeben und ist somit für die Auslegung und die Optimierung der Rührleistung maßgebend [98].

Aus diesen Ausführungen folgt, dass der Energieeintrag in der Pelletierungsflockung prinzipiell geringer ist als in der klassischen Flockung. Diese Erkenntnis lässt sich vorläufig aus dem Vergleich der mittleren Drehzahlen in beiden Techniken ableiten. Da die Angaben zum Energieeintrag nicht komplett sind, sind aus diesem Grund genauere Untersuchungen der Rührcharakteristik im Zusammenhang mit den erreichbaren strukturellen Eigenschaften der Pelletflocken erforderlich (s. Kapitel 4).

2.1.2 Aufbauagglomeration aus Sicht der Pelletierungsflockung

Die Pelletierungsflockung beinhaltet Elemente der Aufbauagglomeration durch Pelletierung und/oder teilweise der Mischeragglomeration.

Die Pelletierung (engl. *pelletizing*) zeichnet sich durch die Erzeugung von runden Agglomeraten infolge von Abrollbewegungen der feuchten Gutmasse, hervorgerufen durch rotierende Trommeln und Teller, aus. Die Pelletierung ist in der Produktion von Eisenerzen, in der Düngemittelindustrie und in der Verarbeitung feinstkörniger Abfälle weit verbreitet. Bei der Mischeragglomeration bildet die Agglomerationsgrundlage die Erzeugung von Relativbewegungen im Mischgut mittels rotierender Mischorgane. Dabei kollidieren die Partikel zwangsläufig und verbinden sich bei genügenden Haftkräften zu Agglomeraten [91].

Folgende Aspekte dieser zwei Agglomerationsarten sind in der Technik der Pelletierungsflockung von Bedeutung:

- Reaktorkonstruktion
- Agglomeratbildung/Wachstums- und Zerstörungsmechanismen
- Mechanische Beanspruchung und Verdichten
- Produkteigenschaften

2.1.2.1 Reaktorkonstruktion

Die bekanntesten Grundbauformen in der Pelletierungsagglomeration stellen der Pelletierteller und die Pelletiertrommel dar (Abb. 2.6), deren Grundrisse in den Reaktoren zur Pelletierungsflockung zu erkennen sind.

Die Pelletiertrommel besteht grundsätzlich aus einer waagerechten, zylindrischen offenen Trommel, die sich um die eigene Achse dreht. Für einen optimalen Betrieb können auch bestimmte Neigungswinkel (i.d.R. um 6° bis 10° gegen die Horizontale) eingestellt werden. Der Gutfüllungsgrad beträgt üblicherweise 2 bis 4% des Reaktorummens, damit eine ausreichende Pelletierfläche für Abrollvorgänge zur Verfügung steht.

Die Pelletierteller sind offene, flachzylindrische Behälter, die um ihre geneigte Achse rotieren. Durch eine entsprechende Neigung bilden sich charakteristische Bahnkurven der Rollagglomerate. Dadurch wird eine Klassierung der fertigen Pellets realisiert, da die größten Agglomerate über die Kante den Pelletierteller verlassen können.

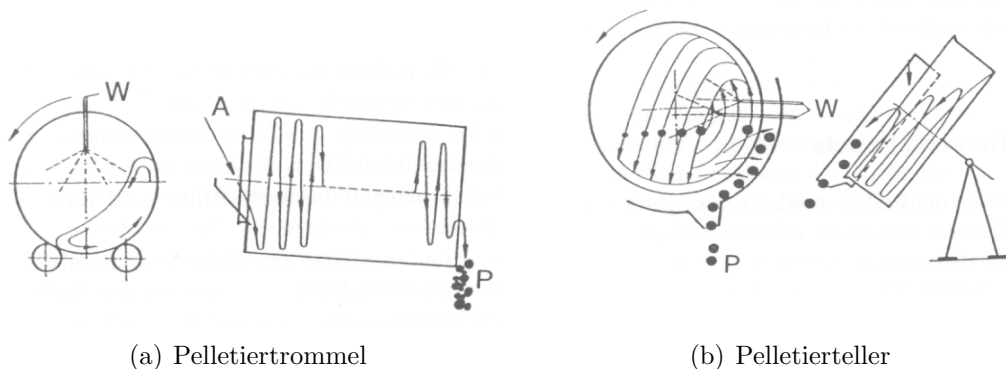


Abbildung 2.6: Grundbauformen der Pelletierungsmaschinen; A - Aufgabegut, P - Pellets, W - Wasser, nach [91]

Bei den Pelletiertrommeln oder -tellern ist der Pelletiererfolg neben der Feuchte (Bindemittel) von der optimalen Drehzahl abhängig, die Einfluss auf die Rollvorgänge hat. Der optimale Drehzahlbereich liegt bei 0,25 bis 0,5 n_c (n_c - kritische Drehzahl;

$n_c = \sqrt{g/2\pi^2 D} = 42,3/\sqrt{D}$ in U/min ; D - Trommelinnendurchmesser). Neben den Prozessparametern sind in den Pelletierungsgeräten weitere Ausrüstungselemente zu berücksichtigen, wie z.B. Befeuchtungsvorrichtung, Abstreifer, Leitbleche, die über die Produktqualität entscheiden [91].

Die Konstruktion einer rotierenden Trommel kommt in der Pelletierungsflockung fast formtreu zur Anwendung. Der Dehydram (Abb. 2.8) ist ein Beispiel dafür. Hierbei wurde ausgenutzt, dass sich eine geneigte Innenoberfläche, auf der sich die geflockte Schlammmasse über einen längeren Zeitraum abrollt, vorteilhaft auf die Erzeugung von pelletartiger Agglomeraten auswirkt. Ein Drehrohrreaktor war darüberhinaus die Ausgangsbasis für die Pionieruntersuchungen zur Bildung von Pelletflocken [125].

Im Laufe der Verfahrensoptimierung wurde ein zylindrischer, aufwärtsdurchströmter Reaktor, in dem sich ein Schwebbett aus dem behandelnden Schlamm bildet, entwickelt (Abb. 2.9) [56, 117]. Der Einfluss der Geometrie auf den Pelletierungsvorgang drückt sich in diesem Fall durch gezielte Auslegung der Mischorgane aus. Die großflächigen, paddelförmigen Rührer übernehmen die Rolle der Pelletierfläche und unterstützen die Bildung der Pelletflocken.

Die Ansätze der Pelletieroberfläche sind mitunter in der Gestaltung weiterer Reaktoren zur Pelletierungsflockung zu finden. Der Prozessraum, des in [49] beschriebenen Kegelreaktors wird durch das Volumen zwischen zwei in geringem Abstand angeordneten Kegeln gebildet (Abb. 2.12). Die Abrollfläche bildet sich auf der Innenfläche des festen Kegelmantels infolge der Rotation des beweglich gelagerten Kegelrührers.

In der vorliegenden Arbeit konnten weitergehende Erkenntnisse zum Verfahren der Pelletierungsflockung mittels Drehrohrreaktor (Abb. 3.6) und Kegelreaktor (Abb. 3.7) gewonnen werden. Der Drehrohrreaktor besitzt geometrische Analogien mit dem YUSA's Reaktor und der Kegelreaktor entstand infolge der Optimierung der Prozessführung.

2.1.2.2 Agglomeratbildung/Wachstumsmechanismen

Die Agglomeratbildung erfolgt durch das Anlagern der auf ihren Oberflächen mit Bindemitteln benetzten Partikel und Partikelkollektive. Dafür sind die Mechanismen der Keimbildung, Koaleszenz und des Anlagerns charakteristisch (Abb. 2.7) [96].

Die Bildung von Keimen stellt den ersten Schritt des Wachstums dar. Die Adhäsionskräfte bewirken, dass mehrere Feststoffpartikel zu einem Verbund gelangen. Im weiteren Verlauf, durch koaleszenzähnliche Vorgänge und unter Wirkung der Rollbewegungen, wachsen sie zu Agglomeraten, so genannten grünen Pellets heran. Spielen Anlagerungsprozesse die Hauptrolle während des Wachstums von Keimen, weisen die Pellets eine zwiebelschalenartige Struktur auf und besitzen eine relativ

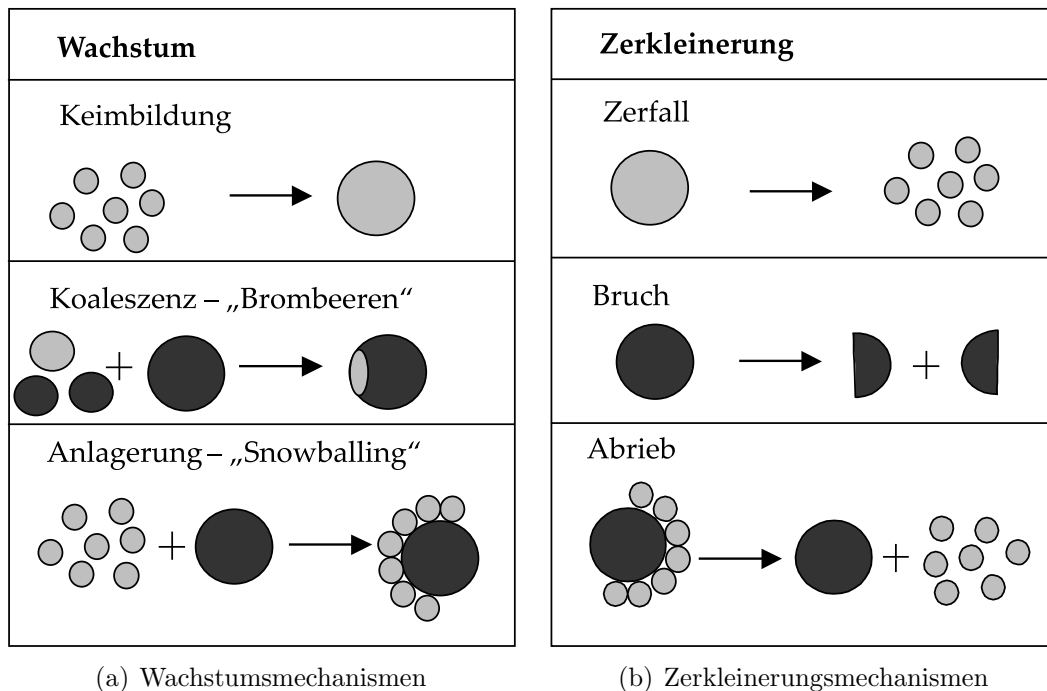


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Wachstums- und Zerstörungsmechanismen in Grün-Pelletsherstellung nach [96]

glatte und kugelförmige Oberfläche. Ist die Koaleszenz der Hauptmechanismus des Wachsens, entstehen Agglomerate mit himbeerartiger Struktur und relativ rauen Oberflächen.

Umfangreiche Untersuchungen zu Wachstumsmechanismen wurden u.a. von SASTRY und FUERSTENAU [96, 97] sowie von LIU und LITSTER [70] zur Modellierung der Granulation durchgeführt. Während der Pelletierung ist das Anwachsen der Agglomerate durch Anlagerung von Partikelschichten bis zu 20 mm und bei mischintensiver Mischeragglomeration bis ca. 3 mm möglich [98]. Die erreichbaren Größen hängen grundsätzlich vom Einsatzgebiet und der Produktverwendung ab und lassen sich in bestimmten Größenbereichen steuern, z. B. durch die Variierung der Feuchte. Bezüglich der Wachstumsmechanismen lässt sich an dieser Stelle eine weitere, eindeutige Parallele zwischen der Aufbauagglomeration und der Pelletierungsflockung ziehen (s. Abschnitt 2.4). Die Entstehung der Pelletflocken verläuft nach YUSA entsprechend dem Zwiebelstruktur-Modell (engl. „*onion-like structure*“) [126]. Die Erkenntnisse im Rahmen dieser Arbeit führten zur Erweiterung des Wachstumsmodells und der Beschreibung entsprechend hergestellter Pelletflocken als Aggregate mit einer Himbeerstruktur (engl. „*raspberry-like structure*“) (s. Abschnitt 2.5) [114].

2.1.2.3 Mechanische Beanspruchung und Verdichten

Die Wirkung der mechanischen Beanspruchung durch Abrollen oder Umwälzen auf die Wachstums- und Bruchprozesse hängt einerseits von materialspezifischen Einflussgrößen wie Feuchte, Partikelgröße, etc., andererseits aber auch von ihrer Dauer und der Intensität ab. In der ersten Agglomerationsphase überwiegen die Wachstumsprozesse, gleichzeitig werden die Pellets bis zu einem bestimmten Grad verdichtet. Je länger ein Agglomerat pelletiert wird, desto dichter und größer wird es. Diese Aussage ist nur beschränkt gültig. Beim Überschreiten der optimalen Agglomerationszeit kommt es wegen andauernder Beanspruchung der bereits gebildeten Pellets zur Abrasion der Oberfläche oder sogar zum Bruch der Agglomerate (Abb. 6.1b). Die erodierten Partikel können von den anderen Pellets wieder aufgenommen werden.

Im Gegensatz dazu bleiben während der Pelletierungsflockung die von der Oberfläche abgetragenen Teilchen, Flocken in der Flüssigkeit und bilden den sekundären Feinanteil. Das hängt mit der abnehmenden Flockungswirksamkeit der Polymere (Brückenbildungseffektivität) durch eine flache Adsorptionslage an der Feststoffoberfläche oder ihre Fragmentierung zusammen [28].

Folglich hat der spezifische Leistungseintrag (Dauer und Intensität) Einfluss auf die erzielbare Agglomeratgröße und Form, denn mit übermäßiger Beanspruchung erhöht sich auch die Belastung auf die Agglomerate, deren Größe einerseits durch das Verdichten und andererseits durch die Zerstörung abnimmt.

Gleichzeitig mit dem Wachstum der Pellets laufen die Verdichtungsvorgänge ab. Sie geschehen durch Verformung unter dem äußeren Einfluss der Stoßenergie der Kollisionen und der interpartikularen Reibung, somit sind sie auch für die Kinetik der Verfestigung bestimmend. Die Stoßenergie wächst mit dem spezifischen Leistungseintrag des Agglomerators. Je höher die Verweilzeiten, desto größer ist die Stoßhäufigkeit. Die Verformung bewirkt im Inneren der Agglomerate das Umordnen der Partikel und die Abnahme der Porosität. Dabei steigt automatisch die Festigkeit der „grünen“ Pellets.

Die Porositätsänderung tritt bis zu einem maximalen, prozessabhängigen Wert auf, über den hinaus keine weitere Verfestigung mehr möglich ist [58]. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, sowohl in der Agglomeration als auch in der Pelletierungsflockung auf die optimale Verdichtungsdauer zu achten, um unnötig lange Prozesszeiten zu vermeiden.

Zur Beschreibung der Verdichtungsphänome in der Pelletierungsflockung wurde der Begriff der mechanischen Synärese eingeführt, auf den später noch eingegangen wird.

2.1.2.4 Formeigenschaften

Ein charakteristisches Merkmal der Pelletierungsagglomeration stellt die Form der Aggregate dar. Bei entsprechend angepassten Pelletierbedingungen entstehen aufgrund der Abrollvorgänge kugelförmige Agglomerate. Oft wird die Sphärizität Ψ (Gl. 2.10) oder Rundheit R (Gl. 3.2) als quantitatives Maß für die Interpretation der Form verwendet, die über die Bildanalyse ermittelbar ist [37].

$$\Psi = \frac{4\pi A}{U^2} \quad (2.10)$$

In Zusammenhang mit den Formmerkmalen wird auch die Erzeugung von runden Pelletflocken angestrebt, worauf in allen Ausführungen explizit hingewiesen wird.

2.2 Entwicklung der Pelletierungsflockung

Die Pelletierungsflockung erweist sich als effizientes Konditionierungsverfahren, indem eine gezielte Beeinflussung der Aggregatstruktur stattfindet. Das Verfahren hat seinen Ursprung in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts [124]. Bei der Flockung der Kaolinsuspension wurde festgestellt, dass bei Einhaltung bestimmter Prozessbedingungen stabile pelletartige Agglomerate direkt in der flüssigen Phase hergestellt werden könnten. Einige Jahre später wurde die Gründung eines neuen Wissenschaftszweiges - „*wet pelletizing engineering*“- vorgeschlagen [125].

Der erste industrielle Reaktor zur Pelletierungsflockung, ein so genannter „Dehydram“, wurde überwiegend zur Behandlung von mineralischen Schlämmen (Kies-, Ton-, Kohlesuspensionen) eingesetzt (Abb. 2.8) [125, 57]. Seine Konstruktion entspricht einem Zylinder mit einer Länge von 6,5 m und einem Durchmesser von 2,41 m, der sich um seine waagerechte Achse dreht. Der Innenraum ist in 3 Zonen aufgeteilt.

In der ersten Pelletierungszone kommt es zur Vermischung des Schlammes mit polymeren Flockungsmitteln. Das freigesetzte Überstandwasser hat die Möglichkeit durch Schlitze in der Außenhülle der Dekantierzone abzufließen. Anschließend wird die vorentwässerte Schlammmasse in der Konsolidierungszone durch Abrollbewegung zu feuchten pelletartigen Strukturen umgewandelt. Der Feststoffgehalt des ausgetragenen Materials beträgt zwischen 20 und 30 %, wobei eine Vorkonditionierung mit Natriumsilikat in der Menge von 30 bis 50 kg_{FM}/t_{FS} zur Verbesserung der Drainagefähigkeit vorgenommen wird. So konditionierter Schlamm bedarf weiterer Trocknung vor der anschließenden Deponierung.

Eine weitere Generation der Reaktorsysteme zur Pelletierungsflockung basiert auf einer vollständig anderen Bau- und Betriebsweise. In der Regel handelt es sich um

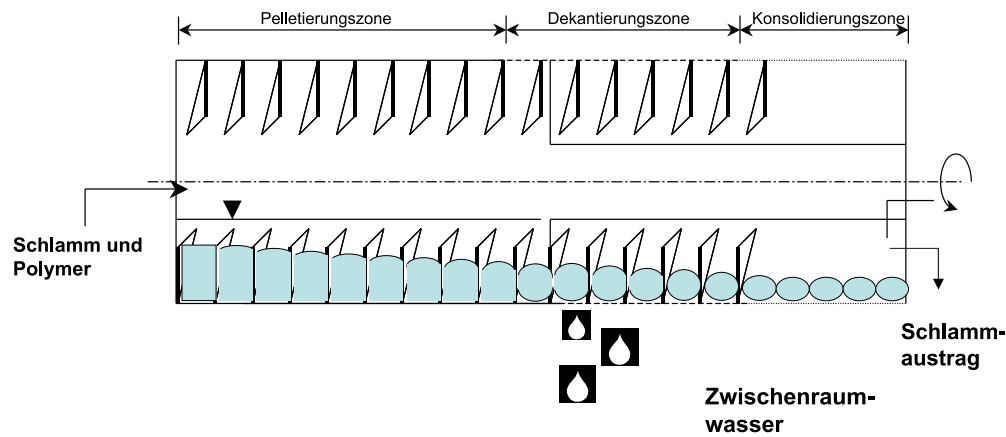


Abbildung 2.8: „Dehydrum“ nach [125]

einen aufwärts durchströmten Tank; z. B. „*sludge blanket clarifier*“, in dem ein padelartiger Blattrührer für die Durchmischung sorgt (Abb. 2.9) [56, 106, 116, 117].

Dem mit Aluminiumsalzen vorgeflocktem Schlamm wird kurz vor Eintritt in den Pelletierungsraum ein organisches Flockungsmittel zudosiert. Nach einer entsprechenden Startphase kommt es zur Ausbildung eines Schwebebettes aus Flocken, das während des Aufstiegs in Richtung der Abzugszone mehrmals schonend umgerührt wird. Dies unterstützt die Umwandlung von bauschigen Flocken in Pelletstrukturen. Das entstandene Schwebebett sorgt zusätzlich für das Auffangen von neu anströmenden Flocken und wirkt dabei wie ein Filter. Da die Feststoffanreicherung von Pelletflocken eine bestimmte Zeit erfordert, kommt es zu einer Verweilzeittrennung von flüssiger und fester Phase (Durchströmungsgeschwindigkeit zwischen 500 und 800 mm/min). Die Pelletflocken werden von der Mitte des Schlammschwebebettes durch entsprechende Pumpensysteme abgezogen und die klare Flüssigkeit fließt durch den Überlauf mit integriertem Schlitzsystem.

Die erreichbaren Feststoffgehalte werden beispielsweise mit bis zu 13 % für einen entwässerten Schlamm nach der Behandlung des Ablaufes aus dem Vorklärbecken angegeben. Diese Werte werden nach der Vorkonditionierung mit den Al-Salzen in der Konzentration von 35 mg/l bei einer Feststoffkonzentration von 150 mg/l im Zulauf erreicht. Wegen der filtrierenden Wirkung des Schwebebettes konnte diese Anlage auch zur Entfernung der nach der Nachklärung verbliebenen Belebtschlamm-Mikroflocken eingesetzt werden [56]. Diese Konstruktion im Labormaßstab in Kombination mit einer Bandfilterpresse als Entwässerungseinheit wurde erfolgreich während der Pelletierung von aluminiumhydroidhaltigen Schlämmen und Klärschlämmen getestet [63]. Das Verbesserungspotential einer derartigen Konditionierung konnte mit Hilfe von höheren TS-Gehalten nach der mechanischen Entwässerung gezeigt werden. Beispielsweise erreicht der pelletierte Schlamm um ca. 5 bis 8 % mehr Fest-

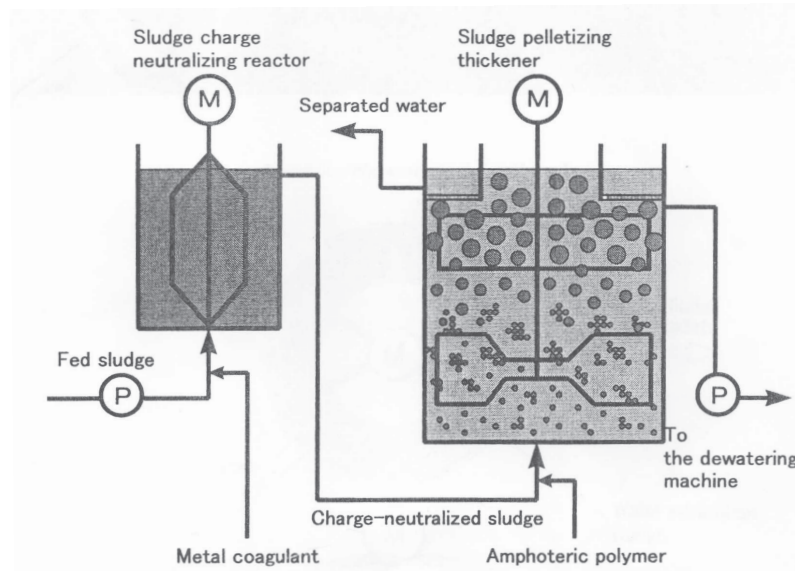


Abbildung 2.9: „Sludge blanket clarifier“ nach [106]

stoffanreicherung nach Druck- bzw. Zentrifugalentwässerung im Vergleich zum konventionell konditionierten Schlamm.

WATANABE et. al. bezeichnen diesen Reaktortyp als einen sehr effizienten Eindicker für die Konditionierung und Vorentwässerung von kommunalem Belebtschlamm [117]. Die Autoren vergleichen die Eindickungszeit von 20 min mit den statischen Eindickern (ca. 12h), bei denen ein Feststoffgehalt von 3,5 % erreicht werden kann. Neben der Zeiteinsparung besteht ein weiterer Vorteil derartiger Schlammkonditionierung darin, dass sich anschließend die Flockenaggregate besser entwässern lassen als herkömmlich konditionierte Schlämme.

Ähnliche Beobachtungen sammelten auch WANG et. al. bei der Pelletierung von sekundärem Klärschlamm [116]. Der Wassergehalt der schwerkraftentwässerten Pelletflocken nach 20 minütiger Verweilzeit im System konnte in der Größenordnung von 94% nachgewiesen werden. Die Aufstiegsgeschwindigkeit der flüssigen Phase durch den Reaktor lag dabei zwischen 5,4 und 7,2 m/h.

Die Thematik der Pelletierungsflockung wurde auch in Deutschland verfolgt [6]. Zur Anwendung kam ein Zylinderspaltreaktor, bekannt aus der Flockungstechnik als Couette-Reaktor [29, 67, 92, 121]. Er zeichnet sich durch zwei koaxiale Zylinder aus, von denen einer rotiert, was zur Ausbildung der so genannten Taylorwirbel führt. Die ausgeprägten Wirbelstrukturen unterstützen die Bildung von runden Schlammaggregaten. Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurde ein Zylinderspaltreaktor als Pelletierungsreaktor mit anschließender Elektrofiltration konzipiert. Es konnten Feststoffgehalte zwischen 10 und 12% erreicht werden.

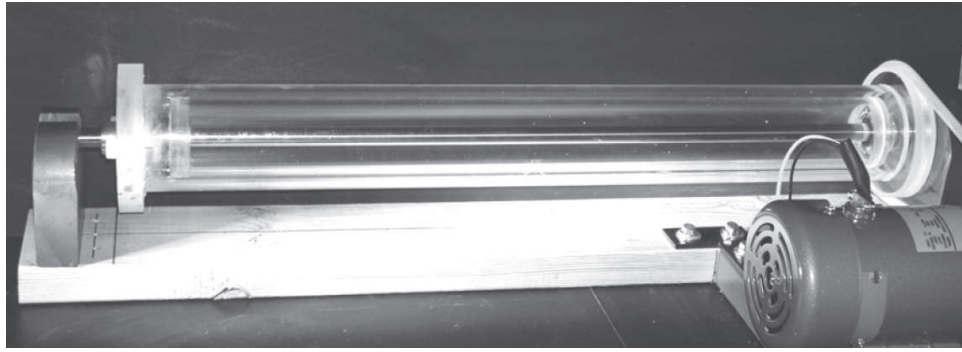


Abbildung 2.10: Zylinderspaltreaktor - Couette reactor nach [35]

Dieser Reaktortyp wird ebenfalls von GLASGOW [35] als sehr geeignet zur Herstellung der Flockenstrukturen höherer Ordnung eingestuft (Abb. 2.10). Seine Kaolinflocken zeichnen sich durch sehr runde Erscheinungen und hohe Dichten von 1,02 bis 1,12 g/cm bei Durchmessern von 0,1 bis 0,7 mm aus (Abb. 2.11).

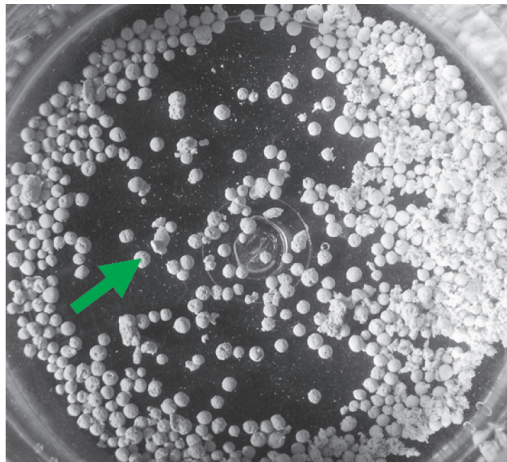


Abbildung 2.11: Kaolinflocken nach [35]

Eine weitere Entwicklung der Pelletierungsvorrichtungen stellt ein Kegelreaktor (Abb. 2.12) zur Behandlung kommunaler Schlämme dar [49]. Er besteht aus zwei koaxial angeordneten Kegeln. Der innere Kegel fungiert als Rührer, den Reaktionsraum bildet ein Ringspaltraum zwischen dem festen äußeren und dem rotierenden Kegel. Im Betrieb stellt sich eine Zirkulationsströmung ein, in welcher die Pelletflocken von oben nach unten wandern. Die Beaufschlagung mit Schlamm und Flockungsmitteln erfolgt über einen statischen Mischer, so dass die Suspension bereits destabilisiert den Reaktorraum erreicht. Die auf der Pelletierfläche kreisenden Pelletflocken wachsen durch Anlagerung und Kollision mit anderen Flocken und Primärteilchen. Nach dem Erreichen einer bestimmten Größe und Festigkeit werden sie am unteren Ende der Kegelkonstruktion abgezogen. Die Einsparungsmöglichkeiten des Flockungsmit-

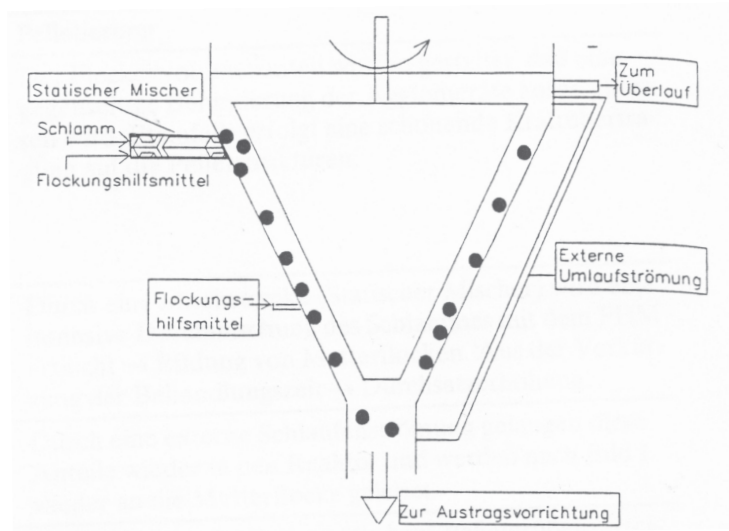


Abbildung 2.12: Kegelreaktor nach [49]

tels und bessere anschließende Entwässerung des pelletierten Schlammes konnten anhand verschiedener Schlämme nachgewiesen werden. Die erzielte Feststoffanreicherung nach der Schwerkraftentwässerung liegt bei diesem Reaktortyp zwischen 15 bis 35 %, abhängig von der Schlammerkunft und Zusammensetzung.

2.3 Eigenschaften der Pelletflocken

Die Entstehung der Pelletflocken findet nur in einem begrenztem Bereich der Prozessparametermatrix statt und erfordert daher ein optimales Zusammenspiel mehrerer Parameter. Dazu gehören u.a.: ein adäquates Reaktorsystem mit einem abgestimmten Energieeintrag, eine ausreichende Pelletierungszeit, die Verwendung eines geeigneten Flockungsmittels sowie die Feststoffkonzentration.

Als Folge der Konditionierung durch die Pelletierungsflockung werden Pelletflocken mit eindeutig unterschiedlichem Erscheinungsbild zu klassischen Flocken hergestellt. Die Unterschiede umfassen folgende Merkmale:

- Größe und Form
- Dichte und Porosität

Diese Kenngrößen stehen in direktem Bezug zu den technologisch relevanten Parametern wie Sedimentationsgeschwindigkeit, Filterkuchenstabilität und Entwässerungsverhalten, welche für die Schlammbehandlung von vorrangigem Interesse sind.

2.3.1 Größe und Form

Die Größe wird u. a. als Durchmesser oder flächenäquivalenter Durchmesser angegeben, wenn die Flockenaggregate keine kugelförmige Gestalt annehmen. Die Angabe der Form vervollständigt die Aussagen über die äußere Struktur.

Die gewünschte Größe der Pelletflocken ergibt sich aus der Zielstellung der Pelletierungsflockung und richtet sich nach der Nachbehandlung. Steht im Vordergrund die Fest-Flüssig-Trennung durch Sedimentation, werden große Aggregate angestrebt. Für die Filtration sind kleinere aber stabile Pelletflocken günstiger.

Die ersten Angaben zu der Größe der Pelletflocken aus Kaolin belaufen sich auf Durchmesser bis zu 5 mm [56, 125, 126]. Für weitere Partikelsysteme konnten Aggregate in Größenordnungen von 0,2-0,3 mm (Latexsuspension) [51] oder 5 - 10 mm (Klärschlamm pellets) [57, 63, 108, 116] ermittelt werden.

Die Pelletierungsflockung findet in einem engen, intermädieren Bereich der Parametermatrix statt. Die Änderungen der Prozessparameter innerhalb der Matrix wirken sich u. a. auf die Größe aus. Die Erhöhung der FM-Konzentration führt in der Regel zur Erzeugung größerer Aggregate. In [52] werden deswegen die Pelletflocken in kleine ($d_{PF} < 5 \text{ mm}$) und große ($d_{PF} > 5 \text{ mm}$) Pelletflocken unterteilt.

Weiterhin kann auch die Energiedissipationsrate im Rahmen des zulässigen Bereiches die Größe der Pelletflocken steuern. In diesem Zusammenhang erweist sich folgender empirischer Ansatz zur Beschreibung der maximalen (Pellet)Flockengröße in Abhängigkeit der Dissipationsrate (Gl. 2.11) als brauchbar, der aus der Flockungstechnik [26] adaptiert wurde.

$$d_{Fl,max} = C \cdot \varepsilon^{-b} \quad (2.11)$$

Bei zunehmendem Energieeintrag (höhere Intensität) sinkt dabei die maximal erzielbare (Pellet)Flockengröße. Die Parameter der Gleichung (b und C - Koeffizienten der Flockenfestigkeit) lassen sich bei definierten Bedingungen für das betrachtete System ermitteln.

Bezüglich der Form der Pelletflocken berichten alle Autoren übereinstimmend von einer runden, fast kugelnahen Form der Aggregate (Abb. 2.11). Diese Eigenschaft spiegelt sich vorteilhaft in der weitergehenden Behandlung (z. B. Entwässerung) der Pelletflocken wieder.

2.3.2 Dichte und Porosität

Aus der Zielstellung der Fest-Flüssig-Trennung sind Aggregate mit hohen Dichten und gleichzeitig mit geringen Porositäten anzustreben. In der Flockungstechnik wird

die Dichte durch die Größe beeinflusst. Entsprechend des fraktalen Aufbaus nimmt die Dichte des Aggregates mit steigendem Durchmesser ab [44].

Als Folge der optimierten Prozessführung d.h. durch Auswirkung der mechanischen Synärese auf die sich bildenden Pelletflocken kommt es zu Verdichtungserscheinungen (Verschiebung der Partikel zueinander), die zur Folge haben, dass die Pelletflocken wesentlich höhere Dichten und automatisch geringere Porositäten aufweisen als klassische Flocken. Ein zusätzlicher Effekt dieser Schrumpfung ist die vorgelagerte Teilentwässerung der Aggregate bereits in der flüssigen Phase.

Der Zusammenhang zwischen Dichte und Porosität der (Pellet)Flockenaggregate wird durch (Gl. 2.12) ausgedrückt:

$$1 - \varepsilon_P = \frac{\rho_{PF} - \rho_W}{\rho_{FS} - \rho_W} \quad (2.12)$$

Die Porosität lässt sich über die nachstehende Beziehung ermitteln (Gl. 2.13):

$$(1 - \varepsilon_P) = V_{FS}/V_{PF} \quad (2.13)$$

Statt Angaben zur Porosität (ε_P) wird in einigen Fällen der Feststoffvolumenanteil ($1 - \varepsilon_P$) herangezogen. Beispielsweise berichtet YUSA von Pelletflocken aus Kaolinton mit einem Feststoffvolumenanteil von 0,22, was einer Porosität von 78% und einer Aggregatdichte von $1,34 \text{ g/cm}^3$ bei einer Größe von ca. $d_{PF} = 0,4 \text{ cm}$ entspricht [126]. Angesichts weiterer Literaturangaben zur Pelletflocken aus ähnlichen Schlammsystemen und der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse ist dieser Wert mit Vorsicht zu bewerten.

Die Angaben von IDE [57] zur Dichte von Kaolin-Pelletflocken belaufen sich wiederum auf $1,03 \text{ g/cm}^3$ ($\varepsilon_P = 98\%$); dabei ist die Rede von sehr stabilen und dichten Flockenstrukturen. Von diesem Dichtebereich berichtet auch GLASGOW [35]. Die von ihm im Couette-Reaktor hergestellten Kaolinpellets weisen Dichten von 1,02 bis $1,12 \text{ g/cm}^3$ ($\varepsilon_P = \text{ca. } 94\%$) bei einem Durchmesser von 0,1 bis 0,7 cm auf. Er spricht ebenfalls von extrem kompakten Aggregaten, die nur aufgrund der sehr homogenen Strömungszustände im Zylinderspaltreaktor entstehen können.

2.4 Grundelemente der Pelletierungsflockung

Die Hauptansätze, die die Mechanismen der Pelletierungsflockung und die innere Struktur der Aggregate erklären sollen, wurden erstmalig von YUSA definiert [125, 126]. Die postulierten physikalische Modelle ergeben sich aus der Kombination der Transportvorgänge, der Flockung durch Brückenbildung und der mechanischen

Synärese. Im Nachfolgenden werden die fehlenden Elemente der Theorie der Pelletierungsflockung erläutert.

Aufgrund der inzwischen gewonnenen Erkenntnissen wurden diese Modelle in der vorliegenden Arbeit revidiert und entsprechend neu definiert.

2.4.1 Mechanische Synärese

Für die Pelletierungsflockung ist laut Theorie insbesondere die mechanische Synärese von Bedeutung. Der Begriff Synärese wurde von GRAHAM eingeführt [3]. Er erklärt damit das plötzliche Schrumpfen eines Gels durch das Ausströmen der kontinuierlichen Phase bei gleichzeitigem Verbleiben der dispersen Phase.

Für die Pelletierungsflockung wurde der Begriff der mechanischen Synärese adaptiert. Das Schrumpfen der festen Phase wird durch das Einwirken der Druckkräfte auf die Oberfläche der Flocke erreicht. Voraussetzung ist allerdings, dass diese Kräfte ungleichmäßig über der Oberfläche verteilt sind und sich nicht gegenseitig aufheben. Die Flüssigkeit entweicht dabei durch die Stellen der Oberfläche, an denen geringere Kräfte wirken (Abb. 2.13).

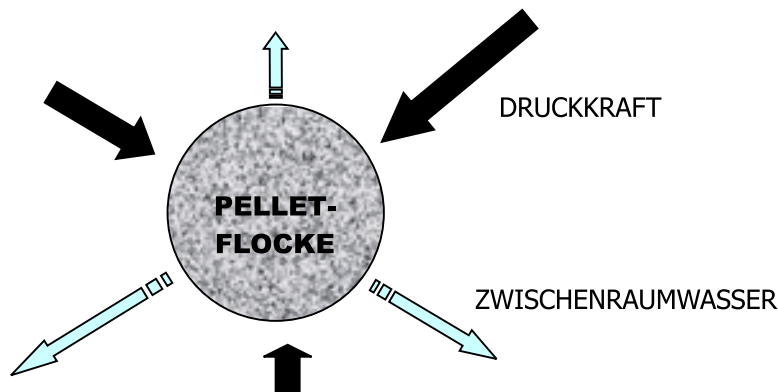


Abbildung 2.13: Mechanische Synärese, schematisch

Wie die Literaturstudie zeigt, lässt sich mechanische Synärese bei der optimalen Kombination von Prozessparametern realisieren. Die wichtigsten Bedingungen für die Formung der kugelartigen Aggregate sind die Präsenz der langkettigen Polymere, ein entsprechend konzipierter Reaktionsraum, ein moderater Energieeintrag und eine ausreichende Verweilzeit der festen Phase im System. Folglich kommt es zu einer Umlagerung der Feststoffpartikel bei gleichzeitiger Zunahme der Kontaktstellen und Volumenreduzierung.

Die mechanische Synärese kann dabei durch zwei Basismechanismen realisiert werden.

- Kollisionsmechanismus
- Rollmechanismus

Kollisionsmechanismus

Befinden sich mehrere Pelletflocken in einem Behälter, so kann es zwischen ihnen oder zwischen der Pelletflocke und der Behälterwand zu Kollisionen kommen. In Abbildung 2.14 ist das Prinzip der Kollisionstechnik schematisch dargestellt.

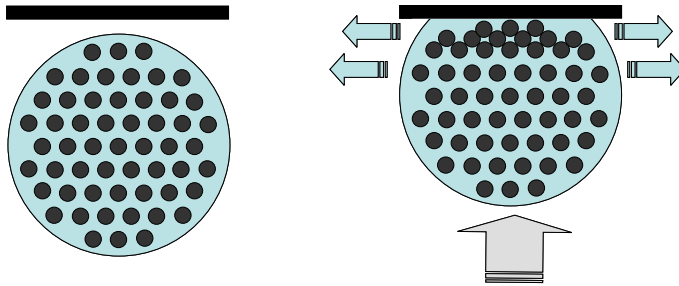


Abbildung 2.14: Verformung und Verdichtung infolge Kollisionen

Zum Zeitpunkt des Aufpralles ($t=0$) entstehen dabei Kontaktpunkte. Da diese Berührungspunkte sehr klein sind, wirken dort extrem hohe Drücke (Gl. 2.14).

$$p = \frac{F}{A} \rightarrow \infty, A \rightarrow 0 \quad (2.14)$$

Infolgedessen werden zwischen den Feststoffpartikeln einer Pelletflocke Scherspannungen hervorgerufen. Während die in der Pelletflocke auftretende Zugspannung der äußeren Kraft unmittelbar entgegenwirkt, verursacht die Scherspannung eine Umlagerung der Partikel in der Pelletflocke. Dies führt zu einer Verformung der Pelletflocke und somit zur Ausbildung einer Kontaktfläche. Der auf die Pelletflocke wirkende Druck wird zumindest teilweise durch die Verformung abgebaut.

Durch die Verschiebung der Partikel gelangt die von ihnen verdrängte Flüssigkeit aus der Pelletflocke. Allerdings geschieht dies nur an Stellen, an denen die einwirkenden Kräfte geringer sind, als die Kraft durch welche ihre Verdrängung hervorgerufen wurde.

Rollmechanismus

Die zweite Möglichkeit für das Ausüben der mechanischen Synärese stellt das Abrollen der Pelletflocken auf einer geeigneten Oberfläche dar.

Unter der Annahme, dass Pelletflocken elastische Kugeln sind, bildet sich beim Kontakt der Pelletflocke mit einer Unterlage ein Druckprofil aus. Nimmt man für die

Pelletflocken eine runde Form an, so befindet sich demzufolge das Druckmaximum im Mittelpunkt der Auflagefläche. Wird die Ebene ausreichend geneigt oder existiert eine ausreichend starke Strömung, kommt es zum Abrollen der Pelletflocken. Infolge der Rollbewegung verschiebt sich das Druckprofil in Richtung der neuen Kontaktfläche. Das Zwischenraumwasser wird herausgepresst und die Pelletflocke verdichtet sich und nimmt eine kugelhähnliche Gestalt an. (Abb. 2.15).

In der Praxis lassen sich beide Verdichtungsmechanismen kaum voneinander trennen. Sie setzen weiterhin voraus, dass die Verbindungen (Polymerstränge) zwischen den Feststoffpartikeln der belasteten Pelletflocken während der Verlagerung der Partikel nicht zerreißen aber elastisch genug sind, um die Verformung zuzulassen. In diesem Zusammenhang beeinflusst die Dauer der mechanischen Synärese den Strukturierungserfolg, vorausgesetzt die Intensität wird der Grundströmung der Anwendung angepasst. Angestrebt werden kugelnaher Aggregateformen für deren Ausbildung eine ausreichend lange Prozesszeit erforderlich ist [109, 116, 126].

2.4.2 Modellvorstellungen

Entsprechend des Verlaufes der Flockung und der mechanischen Synärese zueinander wurden von YUSA 2 Grundmodelle vorgeschlagen [126]:

- Seriensystem
- Parallelsystem

Seriensystem

Im Seriensystem werden die Phasen der Flockung und der mechanischen Synärese zeitlich und/oder örtlich voneinander getrennt (Abb. 2.16), d.h. im ersten Schritt wird die Suspension nach der Flockungsmittelzugabe neutralisiert und geflockt. Dabei entstehen große voluminöse Flocken, die anschließend durch die mechanische Synärese verdichtet und geformt werden (Abb. 2.16). Die Umsetzung dieses Modells

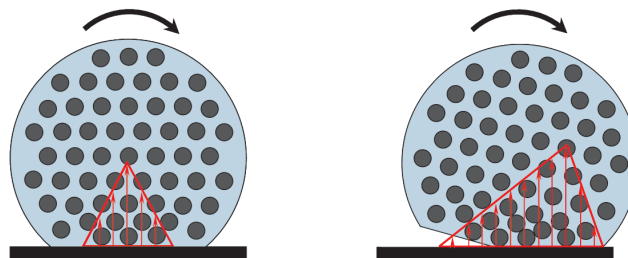


Abbildung 2.15: Darstellung des Druckprofils einer ruhenden und einer abrollenden Pelletflocke (bei geneigter Ebene)

wird für die Prozessführung im „Dehydrium“ [57, 125] angegeben, nachdem gerüstbildende Zuschlagstoffe beigemischt wurden. Die entstandenen Aggregate besitzen eine nicht definierbare Innenstruktur. Die so erzeugten Agglomerate werden aufgrund ihrer Entstehungsgeschichte „Flockenpellets“ genannt [9].

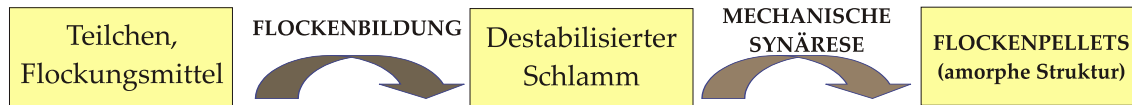


Abbildung 2.16: Seriensystem nach Yusa [126]

Parallelsystem

Das postulierte Parallelsystem zeichnet sich durch das gleichzeitige Ablaufen der Flockung und der mechanischen Synärese aus (Abb. 2.17). Die Agglomerate werden während der Wachstumsphase verdichtet, wobei das Wachstum durch die Anlagerung einzelner Schichten aus Primärpartikeln und/oder Mikrofloken auf „Mutterfloken“ erfolgen soll. Dieses Wachstum setzt voraus, dass fertige Aggregate einen vordefinierten strukturellen Aufbau aufweisen; eine so genannte „Zwiebelstruktur“. Weiterhin lässt sich aus der Vorstellung des Parallelmodells schlussfolgern, dass eine sehr homogene und kompakte Struktur ohne Zwischenräume über die gesamte Wachstumsphase entsteht. Die Porosität bleibt relativ gering, der Feststoffgehalt und die Stabilität der Aggregate hingegen hoch.



Abbildung 2.17: Parallelsystem nach Yusa [126]

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist diese Struktur für die mechanischen Aggregatkennwerte optimal und viele Quellen berichten von der Umsetzung des schichtförmigen Aufbaus während der Pelletierungsflockung. Im Nachfolgenden wird jedoch eine erweiterte Definition des Parallelsystems, die teilweise die Thesen der ursprünglichen Definition widerspricht, formuliert. Diese Aussagen werden in späteren Abschnitten der Arbeit experimentell belegt und diskutiert.

2.5 Modellerweiterung

In den vorherigen Abschnitten wurden die Entwicklungsgeschichte der Pelletierungsflockung mit den zugehörigen Anlagenkonzepten und die theoretischen Grundlagen dargestellt. Bei der Prozesscharakterisierung greifen nun die Autoren auf die Grundmodelle von YUSA zurück. Demnach sollte z.B. das Seriensystem in dem „Dehydrum“ realisiert werden. In allen anderen Ausführungen wird die Umsetzung des Parallelsystems mit Zwiebelstruktur-Pelletflocken postuliert.

Den Ausgangspunkt für die Diskussion und die erweiterte Interpretation des Grundmodells bilden die in der Definition des Parallelsystems enthaltenen Prozessbedingungen. Demnach sollen sich Primärpartikel und Mikrofloken an der Oberfläche einer Mutterflocke in Form von Schichten (Zwiebelschalen-Modell) anlagern. Im Gegensatz zu diesen Aussagen wird hier von der These ausgegangen, dass die Gewährleistung der gleichzeitigen Flockung und mechanischen Synärese nicht zwangsläufig zu der Zwiebel-Struktur der Pelletflocken führt. Vielmehr können die zuvor erwähnten Bedingungen die Entstehung einer ungeordneten Innenstruktur, im Weiteren als Himbeerstruktur bezeichnet, herbeiführen (Abb. 2.18). Aufgrund dieser These wird das zugängliche Schrifttum zur Pelletierungsflockung der neuen Aufteilung in Abbildung 2.20 zugeordnet [114].

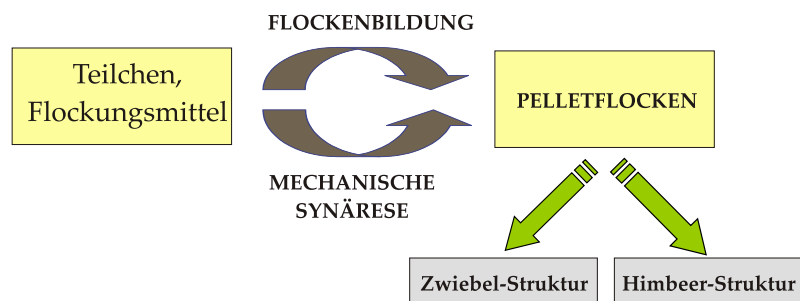


Abbildung 2.18: Erweitertes Parallelsystem mit Unterteilung in 2 Strukturmodelle

Als Diskussionsgrundlage wird an dieser Stelle ein von WATANABE [117] beschriebenes Verfahrensbeispiel - *sludge blanket clarifier* (Abb. 2.9) analysiert, in dem behauptet wird, Pelletflocken mit der Zwiebel-Struktur erzeugen zu können.

Der Reaktor arbeitet nach folgendem Prinzip: In der Einlaufzone, am Boden des aufwärtsdurchströmten Pelletierungsreaktors wird der mit Metallsalzen vorgeflockte Schlamm mit einem organischen Flockungsmittel vermischt. Während des Aufstiegs und in Folge der langsamen Durchmischung bilden sich die Pelletflocken, die kurz unter der Oberfläche abgezogen werden.

Der Entstehungsvorgang solcher Pelletflocken lässt sich wie folgt interpretieren: Die

Pelletierungsflockung basiert auf dem Mechanismus der Flockung durch Brückenbildung. Die Flockulation ist ein zufälliger und dazu schwer steuerbarer Aggregationsprozess. Daher ist es kaum vorstellbar, dass sich die aus dem Zulaufrohr neuankommenden Mikroflocken nach der Zugabe von organischem Polymer ausnahmslos an die im Reaktor bereits vorhandenen Agglomerate anlagern und dabei eine lückenfreie Bedeckung der Oberfläche leisten; dies setzt das Zwiebelschalen-Modell voraus. Eher besteht die Wahrscheinlichkeit einer zufälligen Agglomeration von Flocken verschiedener Größe und der Bildung neuer Pelletflocken.

Einerseits kann es also zum Andocken an existierende Pelletflocken kommen, jedoch ohne Bildung von kompletten Schichten. Andererseits können sich die Flocken beliebig miteinander verbinden, was vielmehr zu der Formation der unregelmäßigen Innenstrukturen der Pelletflocken führt. Demzufolge wird hier bezweifelt, dass so eine ideale Zwiebelstruktur in großtechnischen Reaktoren umsetzbar ist.

In einem der dokumentierten Anwendungsfälle ist es möglicherweise zur Erzeugung scheinbarer Schichtenstruktur gekommen [89]. Hier handelt es sich ebenfalls um ein aufwärtsdurchströmten Reaktor mit der Höhe von 2500 *mm* und einem Durchmesser von 54 *mm* mit einem Schwebebett aus Pelletflocken. Diese Anlage wurde bei der Entfernung der Trübung aus Flußwasser erprobt. Die Besonderheit der Prozessführung lag dabei in sehr langen Verweilzeiten des Feststoffes (1,3-12 Tage), die aus der geringen Feststoffkonzentration im Zufluss resultierte. Durch die langen Verweilzeiten existiert tatsächlich die Wahrscheinlichkeit des Wachstums über die Andockung an die Pelletflocken im Schwebebett. Die vorhandene Anlagerungsfläche ist vielfach größer als die von kleinen Mikroflocken im Zulauf. Die Strömung transportiert diese über längere Zeit in Richtung des Schwebebettes, dort werden die Flocken aufgefangen und bleiben an den Pelletflocken haften, bis eine ausreichende Feststoffanreicherung erreicht ist. Die Aggregate weisen Durchmesser d_{PF} zwischen 0,25-0,29 *mm* auf.

Das theoretische Parallelmodell von YUSA, gekennzeichnet durch das Wachstum von diskreten Einzelpartikelschichten, ist unter bestimmten Prozessbedingungen realisierbar (s. Abschnitt 5.1) und zeichnet sich durch hervorragende Strukturkennwerte aus. Die Nachteile liegen jedoch in der Prozessführung und den Kontrollmöglichkeiten.

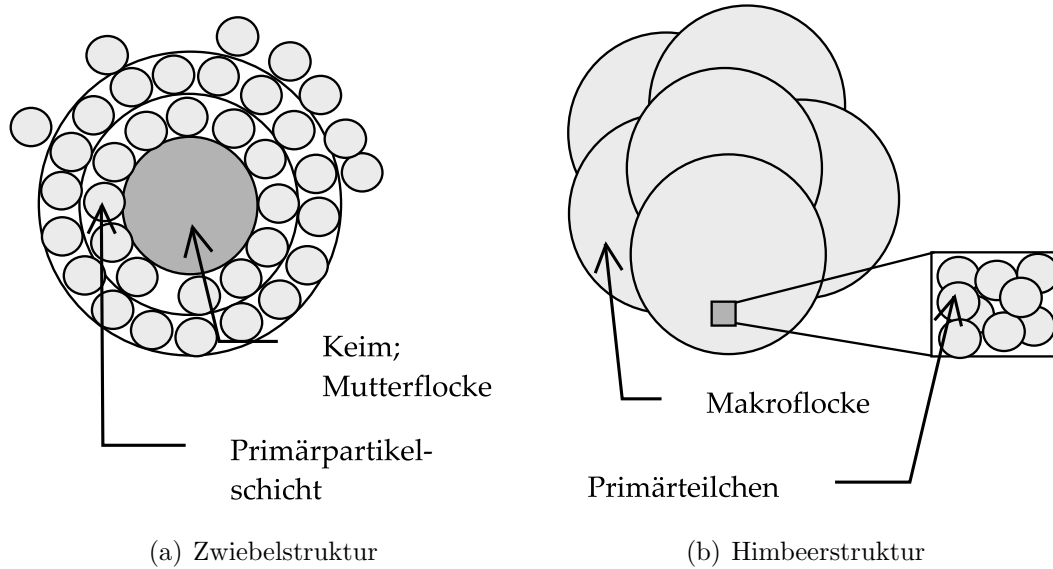
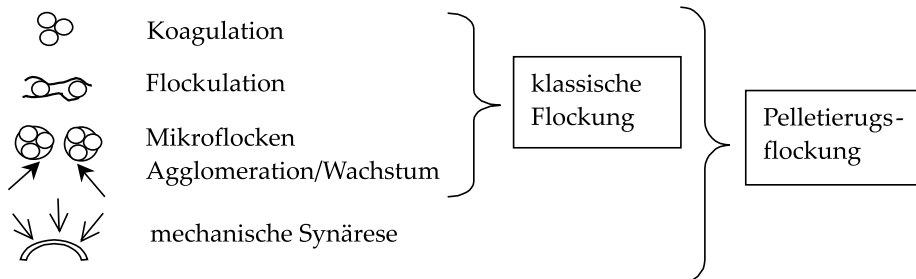


Abbildung 2.19: Postulierte Strukturen der Pelletflocken, stark vereinfacht

Aus den aufgeführten Betrachtungen wurde daher eine Erweiterung der ursprünglichen Definition des Parallelsystems abgeleitet. Demzufolge können während der gleichzeitigen Flockung und der mechanischen Synärese neben dem Extremfall der bekannten Zwiebelstruktur Abweichungen, bis hin zur neu postulierten Himbeerstruktur entstehen (Abb. 2.19).








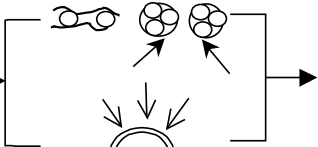

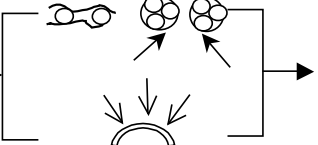
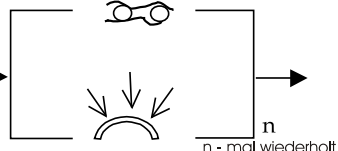
Durchführung der Pelletierungsflockung			Ergebnis	Literatur	
Vorflockung		Aggregatbildung			Nach-pelletierung
1		  		Seriensystem amorphe Struktur	IDE und YUSA (1979), YUSA et al. (1975)
2	-		-	Parallelsystem Himbeer- struktur	HEMME et al. (1995), YUSA und GAUDIN (1964), YUSA (1977)
3			-	Parallelsystem Himbeer- struktur	IDE und KATAOKA (1980), WATANABE und TANAKA (1999)
4	-		-	parallel system Zwiebel- struktur	PANSWAND (2000) Abschnitt 5.1

Abbildung 2.20: Neuordnung der Literaturquellen hinsichtlich der erweiterten Strukturmodelle

3. Experimentelle Untersuchungen

Ziel der durchgeführten Laboruntersuchungen ist eine tiefgehende Grundlagenforschung zur Pelletierungsflockung mit Fokus auf die Struktureigenschaften der erzeugten Pelletflocken und die prozessbeeinflussenden Systemparameter. Die Untersuchungen erfolgen an ausgewählten Partikelsystemen und Flockungsmitteln. Weiterhin sollen die verwendeten Reaktoren im Hinblick auf die Konstruktion und die Betriebsweise dargestellt werden. Danach folgt die Beschreibung der Methoden zur Herstellung der Pelletflocken gemäß dem postulierten strukturellen Aufbau. Den Schluss des Kapitels bildet die Beschreibung der Methoden zur Auswertung der Versuche.

3.1 Versuchsmaterial

3.1.1 Schlammsysteme

Das Erreichen der in dieser Arbeit festgelegten Ziele erfordert einerseits den Einsatz eines eindeutig definierten Partikelsystems (Strukturuntersuchungen) und andererseits die Verwendung typischer Schlammsysteme, um den Prozess der Pelletierungsflockung im Allgemeinen charakterisieren zu können.

Im Verlauf der systematischen Untersuchungen wurden insgesamt vier Schlammsysteme betrachtet. Die Auswahl deckte den Bereich von typischen Suspensionen, mit einem Modellschlamm und einigen realen Schlammsystemen ab. Hierbei handelte es sich um:

- Kaolinsuspension aus dem Caminauer Kaolin Werk
- Eisenhydroxidschlamm aus der Grubenwasseraufbereitungsanlage Lichterfeld
- Spülschlamm (Aluminiumhydroxid) aus dem Schlammabsetzbecken (Schachtel) der Trinkwasseraufbereitungsanlage Wienrode
- Faulschlamm aus der Kläranlage Cottbus

Die wichtigsten Eigenschaften der Schlämme sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Stoffeigenschaften der verwendeten Suspensionen und Schlämme

	Kaolin	Eisenhydroxid	Spülschlamm	Faulschlamm	Einheit	Bestimmungsmethode
Farbe	weiss	braun	grün/braun	schwarz	-	optische Beurteilung
Feststoffdichte	2,55	2,68	2,03	1,53	g/cm^3	Pyknometer
spez. Ladungsmenge	-	-1,84	-	-23	C/g	Particle Charge Detector
Zeta-Potential	-40	-	-14	-	mV	Zetaphoremeter II
organische Substanz	0	7,2	52,63	62,24	%	Muffelofen bei 550°C
d_{50}	6,5	12,8 ^a	33,4 ^b	-	μm	Mastersizer III
pH	7,1	10,6	7,5	7,67	-	pH-Meter
Leitfähigkeit	-	1,67	-	7,03	mS/cm	Leitfähigkeitssonde

^aAbbildung 3.4a^bAbbildung 3.4b

Tabelle 3.2: *Eigenschaften der verwendeten Flockungsmittel*

Schlamm	Flockungsmittel	Hersteller	Ionogenität	Molekulargewicht g/mol	Aktivität	Ladungsdichte ^a C/g
Kaolin	Z-7692	CIBA	kationisch	$5 * 10^6 - 10^7$	mittel	133
	C-498	Cytec	kationisch	$5 * 10^6$	stark	330
	CF-2501	BASF	kationisch	hoch	schwach	104
Eisenhydroxid	611BC	DEGUSSA	kationisch	hoch	schwach	135
Spülschlamm	Magnafloc 10	CIBA	anionisch	hoch	mittel	283
Faulschlamm	855 BS	DEGUSSA	kationisch	hoch	mittelstark	261

^agemessen mit Particle Charge Detector (PCD) der Fa. Müttek(C - Coloumb)

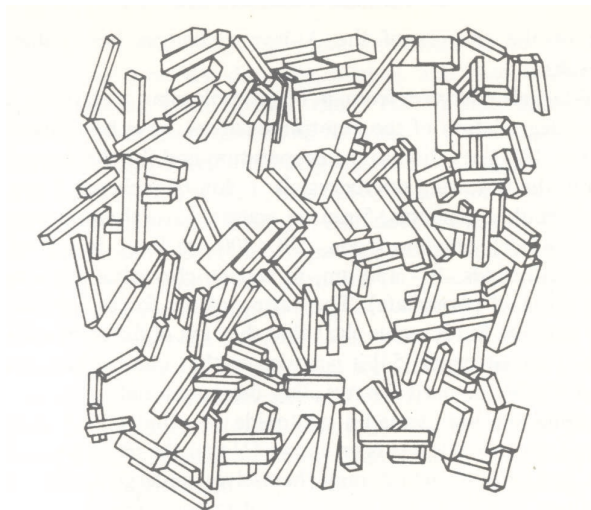


Abbildung 3.1: Struktur „card-house“ von Kaolinteilchen nach [103]

3.1.1.1 Kaolinsuspension

Umfangreiche Experimente zur Pelletierungsflockung wurden zum größten Teil mit der Kaolinsuspension durchgeführt. Der Grund dafür ist die Möglichkeit eines direkten Vergleiches mit den Literaturangaben, da Kaolin oft als Modellschlamm in Flockungsversuchen diente. Weiterhin ist die leichte Handhabung mit der Vorbereitung des Modellschlammes und Verfügbarkeit über eine lange Versuchsdauer von Vorteil.

Kaolin gehört zu den Dreischichttonmineralien mit folgender Zusammensetzung: Aluminiumsilikathydrat $Al_2[Si_2O_5(OH)_4]$. Die primären Teilchen weisen eine Plättchenstruktur mit einem Verhältnis von Länge zu Dicke von 10:1 auf. Die einzelnen Plättchen haben eine hexagonale Kristallform [20]. Die Oberflächen tragen eine negative und die Kanten hingegen eine positive Ladung [66]. Die entgegengesetzt geladenen Bereiche verursachen eine lose „card-house“-Struktur in einem Partikelkollektiv (Abb. 3.1). Eine resultierende Ladung ergibt sich aus dem Einfluss der pH-Bedingungen, weist aber überwiegend negative Werte des Zetapotentials auf (Abb. 3.2). Der Ladungsnullpunkt liegt im sehr sauren Milieu (Abb. 3.2).

Im Gegensatz zu anderen Tonmineralien kann dem Mineral Kaolin das Quellverhalten im feuchten Zustand nicht nachgewiesen werden [60, 66]. Die Partikelgrößenverteilung sollte deswegen im feuchten und im trockenen Zustand gleich bleiben. Für das verwendete Kaolin beträgt der d_{50} -Wert ca. $6,5 \mu m$, gemessen mit einem Laserbeugungsspektrometer (Abb. 3.3). Für die Versuche wurde Kaolinsuspension mit einer Massenkonzentration von 0,5% (Kegelreaktor) und 1% (Drehrohrreaktor) durch Dispergieren der gewünschten Massenmenge im Leitungswasser.

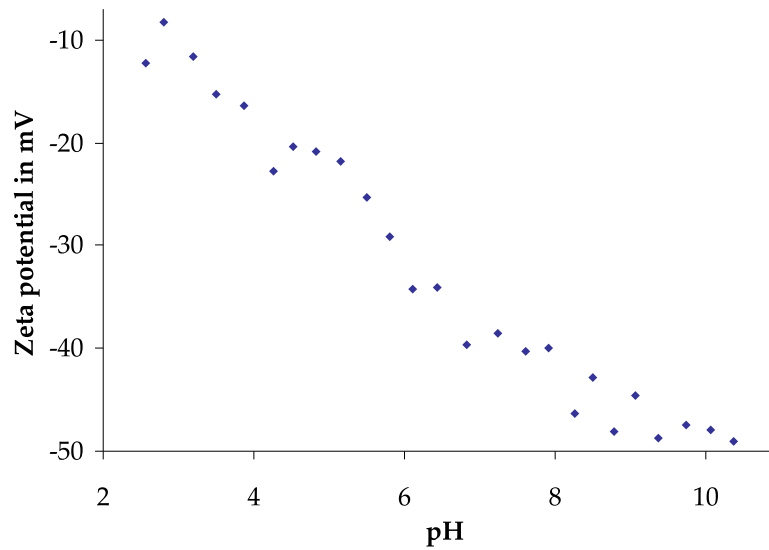


Abbildung 3.2: Zetapotential von Kaolinteilchen, dispergiert in 0,001M KCl, gemessen mit Zetasizer III der Fa. Malvern

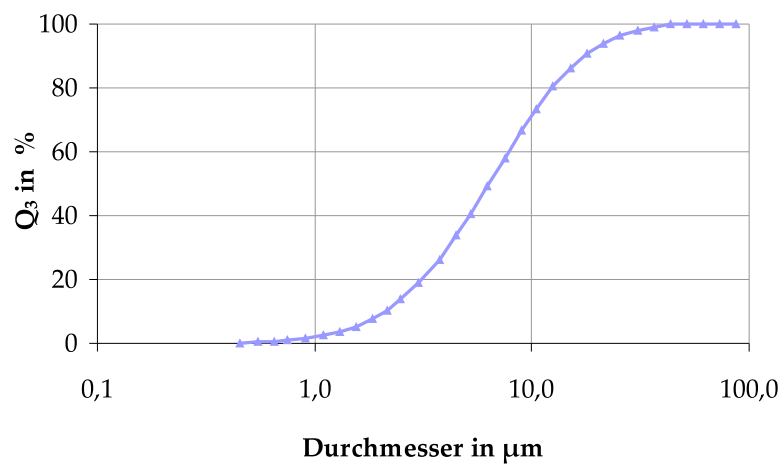
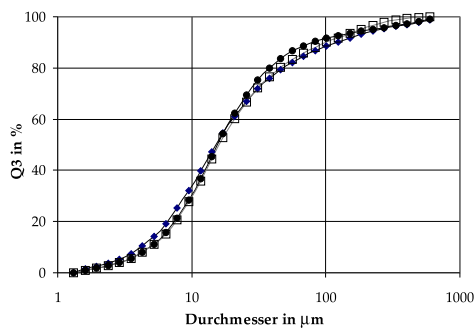


Abbildung 3.3: Partikelgrößenverteilung von Kaolin; Laserbeugungsspektrometer Helos, dispergiert in Isopropanol

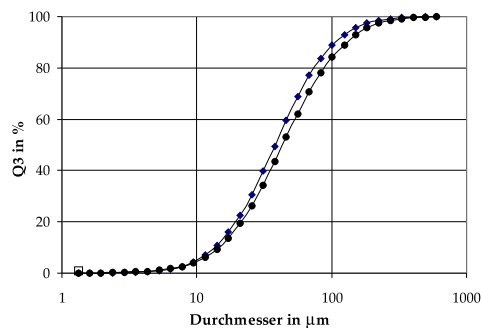
3.1.1.2 Eisenhydroxidschlamm

Der in Pellettierversuchen verwendete Eisenhydroxidschlamm aus der Grubenwasseraufbereitungsanlage Lichterfelde entsteht nach der Behandlung von Bergbauwässern, die mit saurem Grundwasser¹ gespeist sind. Die Notwendigkeit der Anhebung des pH-Wertes von 2,3 auf ca. 6,7 durch die Zugabe von Neutralisationsmitteln (z.B. Branntkalk) führt zum Ausfällen eines zweiwertig gelösten Eisens (Fe^{2+}) als Eisenhydroxid ($Fe(OH)_3$). Dieser Schlamm in Form einer braunen Suspension wird in den Sedimentationsbecken zwischengelagert und entsprechend behandelt. In der vermerkten Quelle [14] wird näher auf die Thematik der sauren Tagebauseen eingegangen.

Für die experimentellen Zwecke wurde 1%-ige Feststoffsuspension verwendet.



(a) Eisenhydroxid



(b) Spülschlamm

Abbildung 3.4: Partikelgrößenverteilung ermittelt mit Laserbeugungsspektrometer, Mastersizer der Fa. Malvern

3.1.1.3 Spülschlamm

Der Spülschlamm stammt aus einem Absetzteich einer Anlage zur Trinkwasseraufbereitung der Rappbodentalsperre. Die Aufbereitung erfolgt durch den Einsatz von Aluminiumsalzen als Flockungsmittel. Der anfallende Spülschlamm setzt sich hauptsächlich aus Aluminiumhydroxid und einem großen Anteil an organischer Substanz zusammen (s. Tab. 3.1). Die Abbildung 3.5b gibt die heterogene Zusammensetzung des Spülschlammes wieder. Der frisch anfallende Schlamm hat eine Feststoffkonzentration von ca. 0,2%, und wird nachfolgend in Absetzgruben statisch eingedickt. Je nach Entnahmestelle der Proben bezogen auf die Tiefe variiert die Schlammkonzentration zwischen 2% (1 m unterhalb der Oberfläche) und 7% (6 m Tiefe). Für die Untersuchungen wurden zwei Konzentrationsbereiche (1% und 2%) durch Verdünnen mit Leitungswasser eingestellt.

¹Saures Grundwasser entsteht infolge der Wasserdurchströmung durch oxidierte Pyritschichten.

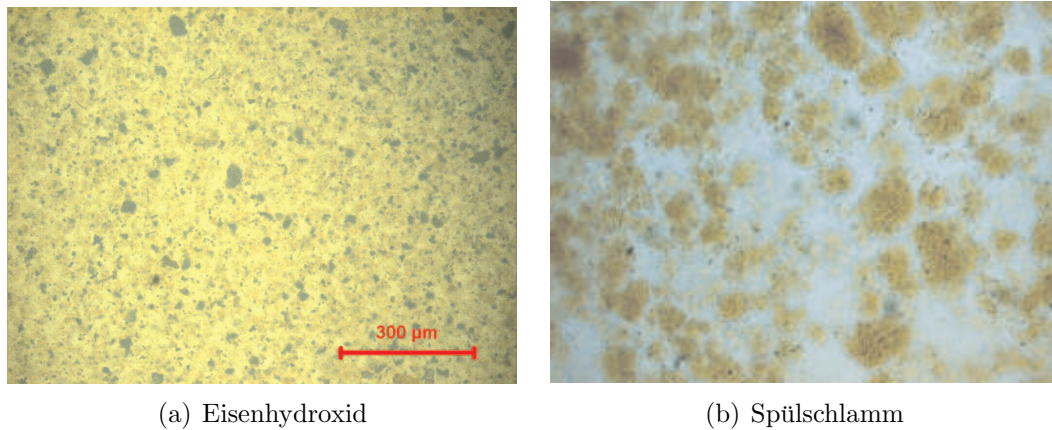


Abbildung 3.5: Lichtmikroskopaufnahmen

3.1.1.4 Faulschlamm

Einen sehr schwierigen Versuchsstoff stellte der Faulschlamm der kommunalen Kläranlage Cottbus dar. Dabei handelt sich um einen ausgefaulten Mischschlamm nach etwa 27 Tagen Faulzeit bei einer Temperatur von 34°C. Faulschlamm setzt sich aus vielen verschiedenen Substanzen zusammen. Neben organischen und organisch abgebauten Stoffen sind üblicherweise Schwermetalle, Ölrückstände, etc. im Schlamm enthalten. Die Zusammensetzung des Faulschlammes ist stark witterungsbedingt, auch das Verhältnis der Zahl der Industriebetriebe und landwirtschaftlichen Betriebe zur Einwohnerzahl spiegelt sich darin wider. Ein Faulschlamm ändert sich in seiner Zusammensetzung nicht nur innerhalb von Wochen oder Monaten, auch innerhalb eines Tages sind Änderungen zu beobachten.

Für die Versuche wurde eine 0,5%-ige Suspension verwendet. Die Originalprobe mit der FS-Konzentration von ca. 3% wurde kühl gelagert und innerhalb von 2-3 Tagen aufgebraucht, um die Änderungen in der Zusammensetzung so gering wie möglich zu halten.

3.1.2 Flockungsmittel

Für die Untersuchungen zur Pelletierungsflockung wurde eine Gruppe der handelsüblichen Flockungsmittel entsprechend der Voruntersuchungen mit dem vorliegenden Schlamm selektiv ausgewählt. In allen Fällen handelt es sich um hochmolekulare Polyacrylamide in Granulatform, die im deionisierten Wasser bis zu einer Konzentration von 0,1% aufgelöst werden. Die Charakteristika der verwendeten Flockungsmittel ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

3.2.1 Verwendete Reaktoren

Ein Reaktor zur Pelletierungsflockung unterscheidet sich u. a. in der Bauweise von den typischen Flockungsreaktoren. Auf die etablierten Konstruktionen wurde bereits unter Punkt 2.2 eingegangen. Diese weisen einige Gemeinsamkeiten auf. Eine davon ist das Vorhandensein der großflächigen Innenräume oder Rührerblätter zur Ausübung der mechanischen Synärese.

3.2.1.1 Drehrohrreaktor

Der hier verwendete Drehrohrreaktor besitzt geometrische Analogien zu YUSA's erstem Reaktor und zur klassischen Pelletiertrommel. Es handelt es sich um einen aus Plexiglas gebauten Drehrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 10 cm und einer Länge von 10 cm. Der Reaktor liegt auf zwei drehbaren Rollen und wird über einen spannungsgeregelten Motor angetrieben. Die Untersuchungen wurden im Drehzahlbereich zwischen 20 und 60 U/min durchgeführt. Die Rotation ruft die Rollbewegung der Aggregate auf der gekrümmten Innenfläche hervor und induziert die mechanische Synärese. Die obere Grenze der Drehzahl wird durch den eindeutigen Eintritt der Zerstörungsvorgänge bestimmt. Die Pelletflocken werden aus 100 ml einer max. 1%igen Kaolinsuspension hergestellt. Bei der eingestellten Länge und Füllmenge des Reaktors wird sichergestellt, dass die gebildeten Pelletflocken ausreichend Platz zum Abrollen haben. Der Wasserstand befindet sich unterhalb des Levels der horizontalen Reaktorachse. Die Arbeitsweise entspricht der eines Trommelmischers. Auf der gekrümmten Oberfläche befindet sich eine Öffnung, die der Reaktionskomponentenzugabe und der Beprobung dient.

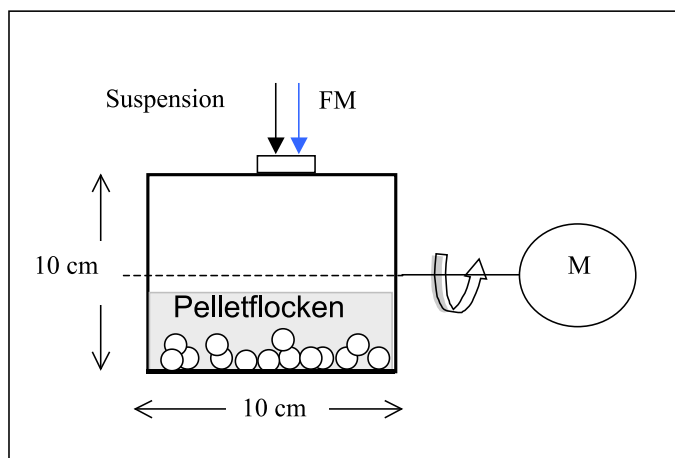


Abbildung 3.6: Drehrohrreaktor, schematisch

3.2.1.2 Kegelreaktor

Der zweite verwendete Reaktor² besteht aus einem kreisförmigen Plexiglasbehälter mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Höhe von 115 mm. Der Aufbau ähnelt ansatzweise dem Pelletierteller. Der Boden läuft trichterförmig in der Mitte zusammen. Zentral in diesem Trichter ist ein spezieller Kegel aus Kunststoff eingebracht, der die Aufgabe hat, die Ausbildung eines Totraumes direkt unter dem Rührerblatt zu vermeiden. Weiterhin fördert der Kegel die mechanische Synärese. Durch die Druckunterschiede werden die Pelletflocken in seine Richtung gedrückt und aufgrund der Gravitationskraft rollen sie wieder nach unten.

Im Rahmen der Konstruktionsoptimierung stellte sich heraus, dass ein großflächiges Rührerblatt und 3 Stromstörer aus Aluminium, welche in einem Winkel von 120° versetzt zur Innenwand angeordnet sind, am effektivsten die Bildung von Pelletflocken unterstützen.

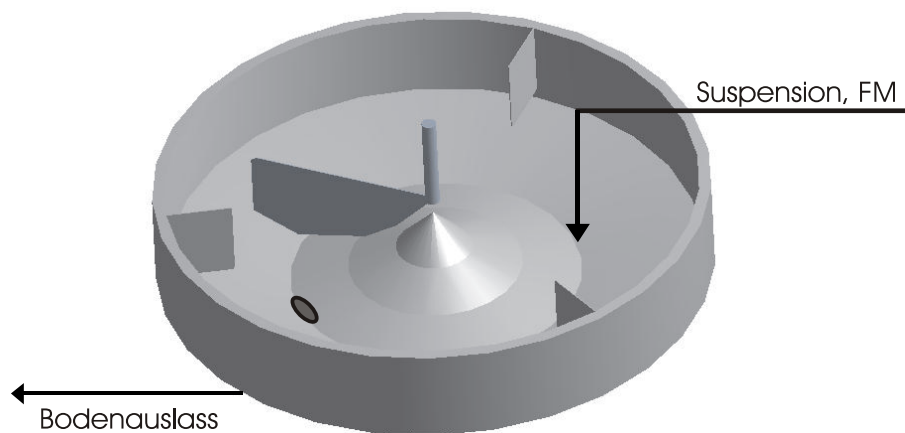


Abbildung 3.7: Kegelreaktor, schematisch

Das Rührerblatt ist höhenverstellbar und rotiert während der Untersuchungen mit Drehzahlen n von 17 bis 30 U/min . Die Drehzahl lässt sich über einen Frequenzumrichter steuern. Die Stromstörer unterteilen den Reaktor in Bereiche mit verschiedenen Strömungsverhältnissen (Abb. 4.7) Dies führt zu relativen Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen der festen und der flüssigen Phase und zwingt die Pelletflocken ihre reguläre Strömungsbahnen zu verlassen.

Fertige Pelletflocken werden durch den Bodenauslass am Kegelfuss entfernt.

²Technische Zeichnung des Reaktors befindet sich im Anhang (Abb. A.2)

3.2.2 Herstellung der Pelletflocken

3.2.2.1 Pelletflocken mit Zwiebelstruktur

In Anlehnung an die Modellvorstellung von YUSA ist eine Methodik ausgearbeitet worden, die den schichtweisen Aufbau von Pelletflocken auf Mutterkeimen verwirklicht und dabei eine kontinuierliche Erfassung der Aggregateigenschaften ermöglicht. Es wurde davon ausgegangen, dass diese Wachstumsweise eine portionierte Zugabe der Reaktionskomponenten erfordert. Einige Berichte belegen, dass die gestaffelte Dosierung der Flockungsmittel zur Erhöhung der Flockendichte führt [36, 45, 87]. Die Portionierung kann entsprechend der Prozessführung entweder zeitlich für batch-Prozesse oder räumlich für Durchflussreaktoren getrennt werden, damit genug Zeit für die Anlagerung und positionsgünstige Orientierung der Teilchen auf der Mutterflocke zur Verfügung steht.

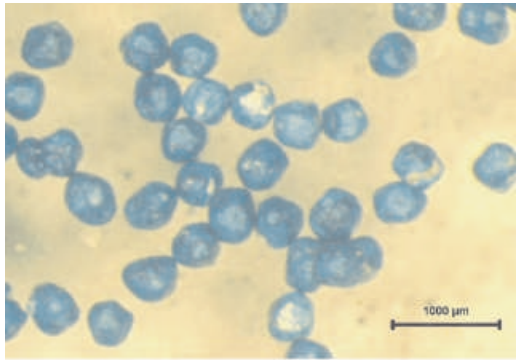
Mit der Idee der räumlichen Portionierung in der Pelletierungsflockung setzte sich bereits BÄHR auseinander [9], indem sie die Zugabestellen (jeweils 5 für Suspension und Flockungsmittel) über die Länge des Drehrohrreaktors verteilte und kontinuierlich dosierte, um schließlich die fertigen Agglomerate an einem Rohrende zu entnehmen. Trotz ihrer Schlussfolgerung der Bildung einer Zwiebelstruktur wird hier bezweifelt, dass während dieser Prozessweise schalenartige Pelletflocken entstanden sind. Eine derartige Zugabe über wenige Injektionspunkte garantiert nicht den postulierten Aufbau. Aufgrund der neuesten Erkenntnisse werden diese Pelletflocken als eine Kombination der Zwiebel- und der Himbeerstruktur gesehen. Nach der wörtlichen Interpretation der Definition von YUSA erfolgt das schichtweise Wachstum, wenn die Zuwachsrate mit der Partikel- oder Mikroflokkengröße korreliert. Dies konnte während einer abwechselnden Beaufschlagung mit Teilchen und Flockungsmitteln eines fixierten Glaskeimes von BÄHR nachgewiesen werden. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse gelten jedoch nur für Einzelaggregate, deren Herstellungsmodus nicht in die Realität zu übertragen ist.

Diese zwei Herstellungsansätze von BÄHR (Komponentenportionierung, Keimverwendung) wurden kombiniert, um in einem Drehrohrreaktor größere Menge an Pelletflocken herzustellen. Dabei wurde eine diskontinuierliche Betriebsweise gewählt, um die zeitliche Änderung der Pelletflockeneigenschaften zu erfassen.

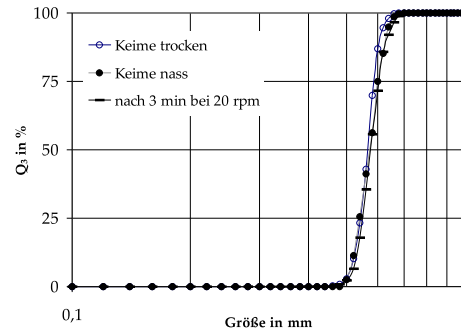
In dieser Untersuchungsreihe wurde ausschließlich die Kaolinsuspension verwendet. Es kamen speziell präparierte Kaolinagglomerate zum Einsatz, um das Wachstum zu verfolgen. Diese wurden im Vorfeld im Sprühagglomerator aus Kaolinpulver und PVA als Bindemittel hergestellt. Nach der Aussiebung der gewünschten Klassengrößen ($d_K = 400 \div 500 \mu\text{m}$) wurden sie mit einer blauen Acrylfarbe besprüht, um ihnen die Stabilität gegen das Resuspendieren zu verleihen und die angewachsenen

Schichten gut zu erkennen.

Als Nachweis für die Stabilität der Startkeime dienten Werte aus einem Versuch, in dem die Startkeime einer Beanspruchung (3 min Rotation bei 20 U/min) unterzogen wurden und ihre Größe mit dem Ausgangszustand verglichen wurde. Die in Abbildung 3.8 dargestellten Summenhäufigkeiten der Startkeime (Beispiel für Keime mit d_K zwischen 500-630 μm) in verschiedenen Zuständen belegen, dass diese sehr stabil bleiben und lediglich geringfügig durch die Wasseraufnahme aufquellen.



(a) Kaolinagglomerate bedeckt mit blauer Acrylfarbe als Startkeime



(b) PGV der Keime ohne und nach der Beanspruchung

Abbildung 3.8: Startkeime für die Einzelschicht-Wachstumsversuche

Die schichtweise Anlagerung wurde realisiert, indem eine Startmenge an Keimen von 1,5 g, im Drehrohrreaktor platziert und zu Beginn mit Flockungsmittel (100 ml, 0,05%) bei 1-minütiger Verweilzeit und entsprechender Drehzahl benetzt wurde. Nach der Entfernung des Flockungsmittels durch Abgießen wurde die Kaolinsuspension (100 ml, 0,5%) eingebracht und eine 2-minütige Rotation durchgeführt. Vor der erneuten Flockungsmittelzugabe wurde die Suspension möglichst vollständig entfernt. Diese Vorgehensweise wurde so oft wiederholt bis sich eine Stagnation des Wachstums der Pelletflocken einstellte.

Der Wachstumsprozess in Abhängigkeit von der Drehzahl (20, 30, 40, 50 und 60 U/min) bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes (Zuwachs = Abtrag) wurde kontinuierlich überwacht³. Als Abbruchkriterium des Schichtenwachstums war die Konstanz der 3 bis 4 hintereinander folgenden Messwerte der mittleren Größe der Pelletflocken festgelegt. Anschließend wurden die Pelletflocken der weiterführenden Analyse unterzogen.

3.2.2.2 Pelletflocken mit Himbeerstruktur

Der Vorschlag einer Himbeerstruktur in der Pelletierungsflockung als das sehr wahrscheinliche Ergebnis, resultiert aus der zufälligen Natur des Flockungsvorganges (s.

³Die Beschreibung der Methodik befindet sich unter Punkt 3.3.2.1

Abschnitt 2.5). Den Literaturangaben zufolge wird der Schlamm überwiegend mit dem Flockungsmittel im optimalen Verhältnis im Eingangsbereich des Reaktors vermischt und während der vorgegebenen Zeit pelletiert.

Die grundsätzliche Prozessführung wurde hier in diskontinuierlicher Weise übernommen und bei allen untersuchten Suspensionen beibehalten. D.h. eine vordefinierte Probenmenge⁴ wurde mit der optimalen Flockungsmittelmenge zu Beginn vermischt. Unmittelbar nach der Verteilung der Reaktionskomponenten kam es zur Entstehung der Flocken und allmählich der Pelletflocken, die zu verschiedenen Zeiten untersucht wurden. Die Probenahme erfolgte bei 15 s, 30 s, 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min und 30 min, (60 min - ausgewählte Messreihen), ohne die Aggregate zu zerstören. Diese Versuchsreihen wurden bei den für die jeweilige Suspension vorbestimmten Drehzahlen (Energieeinträgen) und bei der Variation anderer Prozessparameter aufgenommen.

3.3 Auswertungsmethoden

3.3.1 Bestimmung des Energieeintrages

Der Energieeintrag ist einer der wichtigsten Prozessparameter in der Aggregation. Aus der Literatur sind einige Methoden zur Bestimmung des Energieeintrages in Anlehnung an den KLUTE und CAMP-Ansatz (Gl. 2.7) bekannt [19].

Zu den gängigen Methoden gehören die Drehmomentmethode [11] und die Leistungsaufnahme bei leerem und beladenem Reaktor [78].

Die zweite Methode brachte im Fall des Drehrohrreaktors keine sinnvollen Werte, da sich aufgrund der relativ geringen Wassermenge die Leistungsaufnahme nicht änderte, weshalb in diesem Fall nur eine subjektive Beschreibung der Strömung erfolgte. Es wurde eine Mischung aus dem Lösungsmittel CCL_4 und Hammerschlaglack verwendet [62]. Durch die in der Suspension befindlichen feinen Metallpartikel lässt sich die Strömungsstruktur visualisieren. Die sich bei verschiedenen Drehzahlen ergebenden Strömungsverhältnisse wurden durch Bildaufnahmen festgehalten.

Im zweiten Reaktor erfolgte die Bestimmung der Energiedissipationsrate (Gl. 2.3) durch die Aufnahme des Energieeintrages P (Gl. 3.1) anhand des Drehmomentes M am Rührerschaft.

$$P = \frac{2\pi n M}{60} \quad (3.1)$$

Hierbei kam das regelbares Rührwerk RZR 2102 der Fa. *Heidolph* mit integriertem Modus zur Anzeige des Drehmoments zum Einsatz. Die Daten wurden über eine

⁴100 ml der Kaolinsuspension im Drehrohrreaktor und 10 l jeder Schlammsuspension im Kegelreaktor

serielle Schnittstelle an den Computer übertragen und ausgewertet. Die Drehmomentmessung erfolgte für den zutreffenden Drehzahlbereich von 15 bis 30 U/min . Das Prinzip basierte auf der Bestimmung der Drehmomentdifferenz zwischen leerem und vollem Reaktor (10 l), die anschließend in die (Gl. 3.1) eingeht. Die Messung wurde für die Fälle mit und ohne Stromstörer durchgeführt und jeweils drei Mal wiederholt.

Die experimentelle Ermittlung der Dissipationsrate dient zur Bestimmung ihres Einflusses auf die Aggregatgröße (Gl. 2.11). Darüber hinaus erlauben die gewonnenen Erkenntnisse die Aussagen über die Zerstörungsmechanismen der Pelletflocken.

3.3.2 Charakterisierung der Pelletflocken mittels Bildanalyse

Die Verwendung der Bildanalyse gehört zu den ältesten Methoden der Partikelcharakterisierung [18, 21, 39, 41] und steht auch hier im Mittelpunkt der Untersuchungsmethoden. Das verwendete System besteht aus einem optischen Mikroskop (MZ8, *Leica*), einer Digitalkamera (DFC 280, *Leica*) mit der Auflösung von 1,3 Mio. Pixel und einem Softwarepaket zur Bildauswertung (Q600 HRSYS, *Leica*). Mit Mikroskop und Kamera sind Vergrößerungen von 6,3 bis 50x einstellbar. Die Software bietet umfangreiche Hilfsmittel an, um bestmögliche Bilder zu erhalten und Strukturparameter zu untersuchen. Folgende Aspekte wurden mittels dieser Methode erfasst:

- Wachstumsvorgänge und Größenverteilung der Pelletflocken
- Strukturanalyse

3.3.2.1 Wachstumsvorgänge und Größenverteilung der Pelletflocken

Zur Beobachtung der Wachstumsvorgänge wurde eine geringe Menge an Pelletflocken der beiden Strukturen während und/oder zum Schluss des Prozesses entnommen und auf der Petrischale im Wasser unter dem Mikroskop bei der kleinsten Vergrößerung (6,3x) positioniert. Die Bilder der zu vermessenden Pelletflocken wurden über eine an das Mikroskop angeschlossene Kamera aufgenommen und mittels der Bildanalyse-Software ausgewertet. Folglich wurden die Datensätze aus mindestens 10 Bildern⁵ in die Q_3 -Verteilungen umgewandelt und anhand des Medianwertes d_{50} der Wachstumsfortschritt bei den gegebenen Prozessbedingungen beobachtet.

3.3.2.2 Strukturaspekte

Die komplette Erfassung der Struktureigenschaften umfasst die Untersuchungen zur äußeren und inneren Morphologie von der Makro- bis in die Mikroebene der Aggre-

⁵Die analysierte Pelletflockenzahl variierte zwischen 200-300 bis über 1000, je nach momentaner Größe.

gate. Dies erfordert die Verknüpfung verschiedener Informationen durch die nachfolgend beschriebenen Methoden [23].

Äußere Morphologie

Die Beschreibung der äußeren Morphologie der Pelletflocken beinhaltet zum Teil subjektive Aussagen über ihre Gestalt bei unterschiedlichen Prozessbedingungen, die anhand der Bildanalyse⁶ gewonnen werden. Diese Aussagen werden durch die Angaben der geometrischen Parameter wie flächenäquivalenter Durchmesser ($d_{\text{äq}}$) und der sogenannten Rundheit R (engl. *roundness*) ergänzt. Die Erfassung dieses Formfaktors erfolgt gleichzeitig mit der Bestimmung der Aggregatgrößen unter dem Mikroskop. Die Rundheit wird durch die Gleichung 3.2⁷ beschrieben und nimmt für die Kreisform den kleinsten Wert von 1 ein.

$$R = \frac{U^2}{1,064 \cdot 4\pi A} \quad (3.2)$$

Eine weitere Interpretation des Formfaktors bildet das Verhältnis⁸ des gemessenen Umfanges zum flächenäquivalenten Umfang in der untersuchten Ebene eines Aggregatschnittes, das für ausgewählte Versuchsreihen bestimmt wird (s. Abschnitt 6.1.2).

Innere Morphologie

Die Aufschlüsse über den inneren Aufbau der Pelletflocken werden durch das Einbetten in einen Kunststoffharz gewonnen. Diese Methode ermöglicht die Fixierung des Objektes und seine anschließende Zerlegung in sehr dünne Mikrotomschnitte, die mittels Bildanalyse ausgewertet werden. Diese Methodik hat sich trotz der starken Vereinfachung der dreidimensionalen Strukturen in zweidimensionale Projektionsflächen bereits für ähnliche Problemstellungen vielfach bewährt [40, 84]. Eine Fixierung der Objekte bietet auch das Einfrierverfahren [85], jedoch ist dieses Verfahren in Ausstattung und Probenaufbereitung weit aufwändiger.

⁶Es wurden zwei Bildanalyzesysteme zur Auswertung verwendet. Die Formangaben der Camsizer-Bildanalyse basieren auf der Bestimmung der Sphärizität (Gl. 2.10) und der Leica-Bildanalyse auf der Rundheit (Gl. 3.2). Die beiden Angaben können nicht direkt miteinander verglichen werden, da die Gleichungsparameter (z. B. Umfang) mit unterschiedlichen Cameraauflösungen bestimmt werden. Die Änderung der äußeren Morphologie wird hauptsächlich auf der Grundlage der Rundheit ($R \geq 1$) bewertet. Die Sphärizität ($1 \div 0$) im festgelegten Bereich dient lediglich als Kriterium zur Eingrenzung der Pelletflockenpopulationen, deren Porosität möglichst unverfälscht aus der Sedimentationsanalyse berechnet werden soll (s. Abschnitt 3.3.3.1).

⁷1,064 - Korrekturbeiwert der Bildanalyzesoftware Leica

⁸Dieser Formfaktor wurde wegen der noch feineren Kameraauflösung eingeführt. Die Daten (vor allem der Umfang) und folglich das berechnete Verhältnis gelten für eine Mikroskopvergrößerung von 20x (s. Abschnitt 6.1.2). Demzufolge fällt das Verhältnis bedeutend größer aus. Vergleiche (Abb. 6.5) und (Abb. 6.7).

Die Fixierung in Harz⁹ erforderte zunächst eine Entwässerungsprozedur¹⁰, die den vollständigen Austausch des Wassers gegen das Harz gewährleistet. Die in der Kunststoffmatrize erstarrten Objekte wurden anschließend auf speziellen Blockhaltern (3.9b) fixiert¹¹ und mittels eines Rotationsmikrotoms (HM 360, Microm, Walldorf) in ca. 5 bis 10 μm dünne Präparate geschnitten. Die Abbildung 3.9 stellt den Aufbereitungsvorgang der Proben dar. Die Festigkeit der Pelletflocken und ihre runde Form gewähren, dass diese gegen unerwünschte strukturelle Veränderungen während der Prozedur relativ unempfindlich sind.

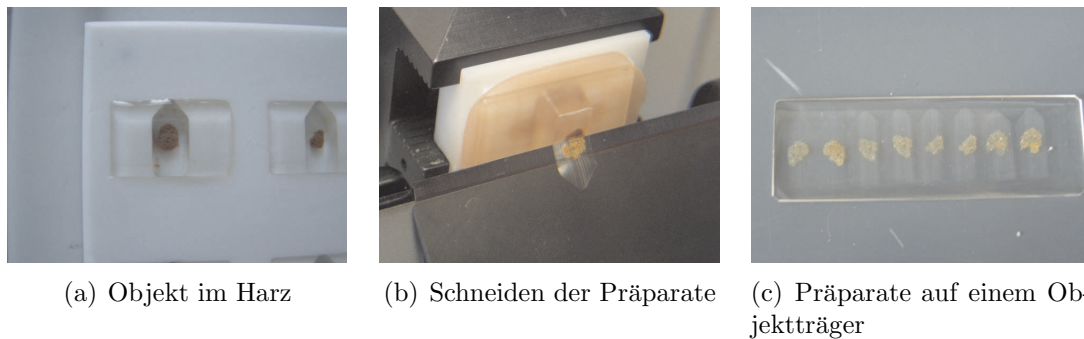


Abbildung 3.9: Aufbereitung der Proben für mikroskopische Untersuchungen; hier Pelletflocken aus Eisenhydroxid

Die fertigen Proben konnten danach unter dem Mikroskop mit der Digitalkamera bei optimalen Lichtverhältnissen erfasst und der Analyse unterzogen werden, wie die Abbildung 3.10 beispielweise darstellt.

In diesem Zusammenhang wurden die Informationen über das Innere der Pelletflocken, insbesondere über die sogenannte Schnittporosität gewonnen. Diese Analyse basiert auf der Ermittlung der Porenfläche zur gesamten Aggregatschnittfläche. Unter der Annahme der zufälligen und gleichmäßigen Porenverteilung im Aggregat kann die Schnittflächenporosität als Volumenporosität betrachtet werden. Diese Vorgehensweise wurde zur Ermittlung der Makroporosität angewandt.

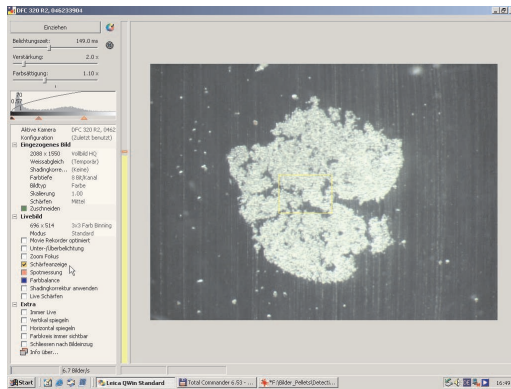
Als Makroporosität werden in diesem Sinne alle Poren definiert, die sich unter dem Lichtmikroskop bei einer festgelegten Einstellung detektieren lassen. Diese Einstellung entspricht der Vergrößerung¹² von 20x und wurde so gewählt, dass eine komplette Aggregatscheibe im Messfenster sichtbar wurde (Abb. 3.10). Die kleinste, gut

⁹Zum Einsatz kam Historesin-Embedding Kit 7022 von Leica. Es setzt sich aus einem Grundharz (2-Hydroxyethyl Methacryl), Aktivator (Dibenzoyl Peroxid), und Härter (Dimethyl Sulfoxid) zusammen.

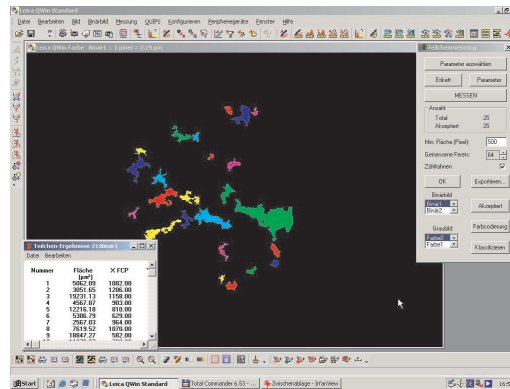
¹⁰einstündiges Eintauchen der Aggregate in eine Mixtur aus Harz (70%) und Alkohol (30%)

¹¹Dabei wurde das Historesin Mounting Medium, Leica verwendet.

¹²1 Pixel = 2,19 μm



(a) Bildeinzug



(b) Erfassung der Makroporen

Abbildung 3.10: Beispiel der Bildanalyse zur Ermittlung der Makroporosität in Pelletflocken mit Himbeerstruktur

detektierbare Porengröße wurde dabei mit $50 \mu\text{m}$ flächenäquivalentem Durchmesser festgelegt. Kleinere Poren fanden keine Berücksichtigung. Sie wurden der Mikroporosität zugeordnet. Die Erfassung der Dimensionen der Makroporen erforderte teilweise eine Schließung der Pore im graphischen Verfahren. Dies ist in der Abbildung 3.11 schematisch dargestellt.

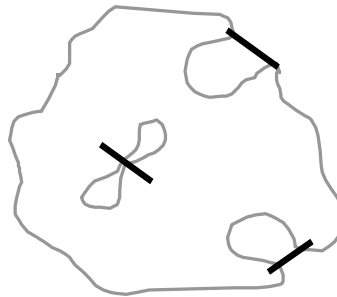


Abbildung 3.11: Vorgehensweise bei der Porenschließung

Die innere Struktur auf der Mikroebene wird mit Hilfe der Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) Aufnahmen sichtbar gemacht. Erst diese Vergrößerung liefert die Aufschlüsse über die Partikelkonstitution und die Mikroporosität. Die Aufnahmen wurden extern im ZAL¹³ gefertigt. Diese Prozedur erforderte im Vorfeld das feine Polieren und die Beschichtung der fixierten Pelletflocke mit Gold. Hierbei konnten ebenfalls die im Harz eingebetteten Aggregate verwendet werden.

Fraktale Dimension

Die fraktale Dimension (d_f) stellt eine weitere Möglichkeit dar, mathematisch die

¹³Zentrales Analytisches Labor, BTU Cottbus

komplexen Strukturen allgemein zu beschreiben [43]. In der ersten Phase der Aggregation können Flocken mit unterschiedlichem strukturellen Aufbau entstehen. Wenn eine Flocke aus hunderten oder tausenden von Primärpartikeln besteht, ist die Anzahl der möglichen Endformen praktisch unzählig. Demzufolge ist es nicht möglich eine Flockenstruktur eindeutig zu beschreiben. Dies trifft ebenso für die Pelletflocken zu. Die Angabe der fraktalen Dimension d_f aus der Gleichung (Gl. 3.3) gibt Auskunft darüber, wie offen bzw. wie kompakt eine Flocke ist:

$$m \propto L^{d_f} \quad (3.3)$$

Infolgedessen können die Flocken als nicht nur ganzzahlige Dimensionsobjekte ge-

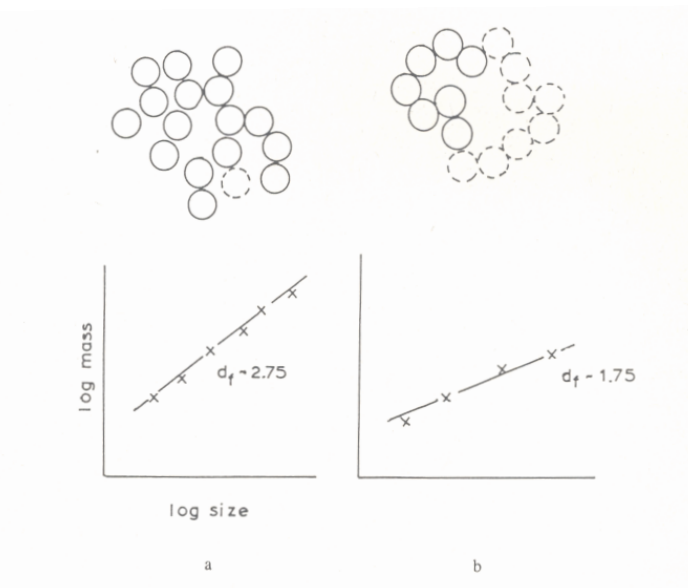


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Unterschiede in der fraktalen Dimension [43]

sehen werden. Nach dem Auftragen der Masse des Fraktalobjektes über seine Größe (Durchmesser, Länge) ergibt sich eine Gerade mit einer definierten Steigung, die wie folgt interpretiert wird: Im dreidimensionalen Raum bedeutet $d_f = 1$ ein linear aufgebautes Aggregat und $d_f \rightarrow 3$ eine zunehmend kompaktere Form, die der Form einer Kugel ähnelt. Bei fraktalen Dimensionen von 3 ist der Aufbau der Aggregate vom Keim aus gleichmäßig, oberflächengesteuert; d.h. die Dichte und Porosität sind unabhängig vom Radius. Für die klassischen Flocken werden fraktale Dimensionen beispielsweise von 1,7 bis 2,5 angegeben [61].

Pelletflocken sind keine typischen fraktalen Objekte. Dessen ungeachtet wird die fraktale Dimension als Strukturzahl bei der Charakterisierung der Pelletflocken verwendet, um die Differenzen in der Aufbaustruktur aufzuzeigen und einen vergleichenden Bezug zu klassischen Flocken herzustellen. In diesem Zusammenhang wird die

Pelletflockenbeschreibung mit dem Begriff Clusteraufbau unterstützt, dessen Herkunft aus der Flockenbeschreibungsmethode Clusteranalyse abgeleitet wurde [13, 83, 84].

3.3.3 Charakterisierung der Pelletflocken mittels Sedimentationsanalyse

Die Sedimentationsanalyse im Fluid ist eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Charakterisierung der Partikelsysteme [86, 110, 53, 74]. Aus dem Kräftegleichgewicht (Gl. 3.4) bei der Kenntnis zusätzlicher relevanter Parameter lassen sich Dichte [110] und andere Eigenschaften (z.B. die fraktale Dimension [61]) bestimmen.

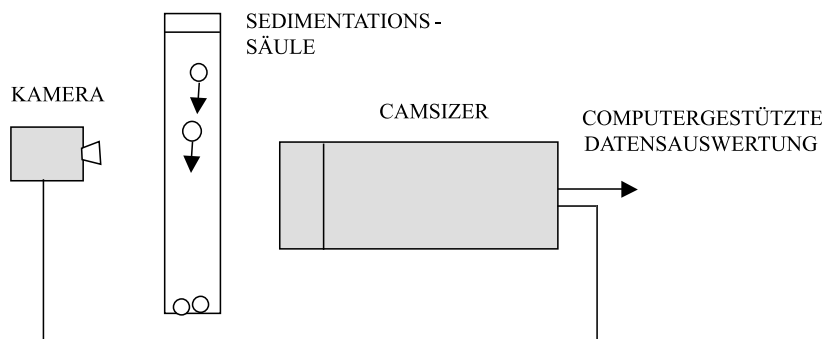


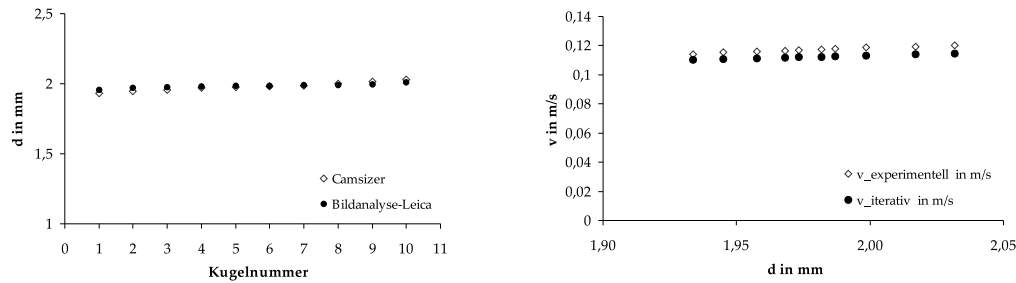
Abbildung 3.13: Aufbauschema des Camsizers

Die Pelletflocken als sehr stabile und annähernd runde Aggregate lassen sich sehr erfolgreich der Sedimentationsanalyse unterziehen. Die Messungen erfolgten im Camsizer-Messgerät der Fa. *Retsch*, dessen Anwendung normalerweise auf der Größenanalyse trockener und rieselfähiger Schüttgüter liegt. Das Gerät wurde speziell für die Sinkgeschwindigkeitsbestimmung technisch und softwaremäßig umgerüstet (Abb. 3.13). Das Arbeitsprinzip basiert auf der Analyse verschiedener Parameter (u.a. flächenäquivalenter Durchmesser, Umfang und Sedimentationsgeschwindigkeit) aus den mit der CCD-Kamera aufgenommenen Bildern. Für eine korrekte Durchführung der Messung war es erforderlich, dass die Aggregate mit Hilfe einer Pipette einzeln in die Mitte des Messschachtes¹⁴ eingebracht wurden und sich damit in der Schärfebene der Aufnahmerichtung befanden. Weiterhin war es notwendig, das Wasser zu entgasen¹⁵, um die Luftblasenbildung zu vermeiden. Eine Ruhezeit von mindestens 15 min in der Sedimentationsssäule vor jeder Messreihe wurde eingehalten, um eine ungestörte Aggregatsedimentation zu erreichen.

¹⁴rechteckige Sedimentationsssäule aus Plexiglas mit Abmessungen $H > 30 \text{ cm}$, $B_1 = 6,2 \text{ cm}$, $B_2 = 7,6 \text{ cm}$

¹⁵Nach Wasserentnahme aus der Leitung stand es mind. 24 Stunden im Behälter.

Um die Verlässlichkeit der Camsizer-Daten zu gewährleisten, wurde das Gerät neu kalibriert. Dazu dienten 10 PVC-Kügelchen mit bekannter Dichte ($\rho=1375 \text{ kg/m}^3$) und einem Durchmesser von $2 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ als Referenzobjekte, deren Sedimentationsgeschwindigkeit vorher iterativ berechnet wurde. Die Genauigkeit der CCD-Kamera im Hinblick auf die Größenerfassung der sedimentierenden Partikel wurde zusätzlich mit dem Bildanalyse-System¹⁶ bestätigt.



(a) Überprüfung der Größenerfassung anhand von Referenzgrößen aus der Bildanalyse

(b) Vergleich der iterativ bestimmten Sedimentationsgeschwindigkeit mit den Camsizerwerten

Abbildung 3.14: Schritte der Kalibrierungsprozedur des Camsizers

Der Vergleich der Größen mit beiden Verfahren ergab eine Abweichung von $\pm 1,2\%$ und bei den Sedimentationsgeschwindigkeiten beträgt der Fehler zwischen den gemessenen Geschwindigkeiten und den theoretisch zu erwarteten Geschwindigkeiten maximal $5,3\%$. Die Gründe für die Abweichungen zwischen den Geschwindigkeiten liegen unter anderem in der verwendeten Approximationsfunktion des C_w -Wertes (Gl. 3.7), da diese bereits einen maximalen Fehler von 6% zulässt [94]. Nach der Auswertung der Messdaten (Abb. 3.14) wird die Messgenauigkeit des Camsizer-Gerätes als ausreichend bewertet. Die Aggregate werden während der stationären Phase des Sedimentationsvorganges optisch erfasst [120]. Eine Versuchsreihe umfasste die Vermessung von etwa 150 bis 200 Pelletflocken (mit wenigen Ausnahmen) im Sphärizitätsbereich von $0,9$ bis $1,0$ ¹⁷. Die Festlegung dieses Sphärizitätsbereiches gewährleistet möglichst runde Pelletflocken (Abb. 3.15) und rechtfertigt die Annahme einer Kugel während der Sedimentation.

¹⁶Zur erfolgreichen Auswertung war im Vorfeld eine Kalibrierung des Systems erforderlich. Hierfür werden genormte Längenelemente herangezogen und abgeglichen. Für diese Kombination aus der gewählten Kameraeinstellung und dem Leica-System folgt eine dargestellte Pixelgröße von $0,0265 \text{ mm}$, welche somit der vorliegenden Rasterung des Bildes entspricht.

¹⁷Aggregate in folgenden Sphärizitätsbereichen wurden in Berechnungen berücksichtigt:
Pelletflocken mit Zwiebelstruktur (Kaolin) : $0,97 - 1$
Pelletflocken mit Himbeerstruktur (Kaolin): $0,9 - 1$,
Pelletflocken mit Himbeerstruktur (reale Schlämme): $0,81 - 1$

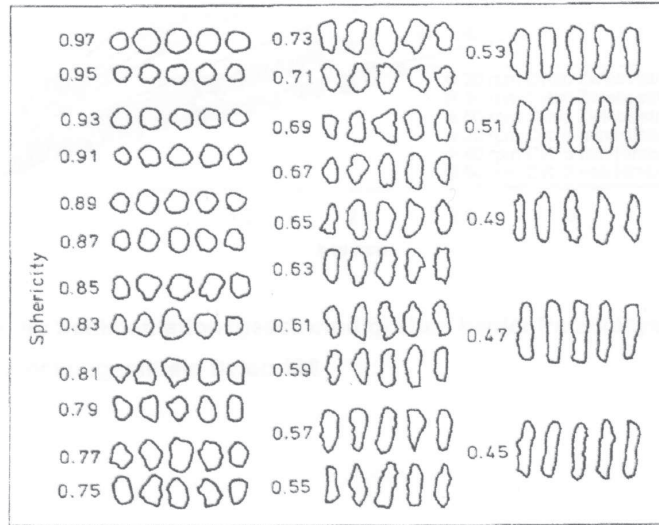


Abbildung 3.15: Sphärizität in Abhängigkeit der Partikelform

3.3.3.1 Dichtebestimmung

Für das Kräftegleichgewicht eines stationär sedimentierenden Partikels gilt:

$$F_G = F_A + F_W \quad (3.4)$$

Für die Pelletflocken (PF) ergibt sich daraus die Gleichung:

$$\rho_{PF} \cdot V_{PF} \cdot g = \rho_W \cdot V_{PF} \cdot g + \frac{1}{2} \cdot v_S^2 \cdot \rho_W \cdot \pi \cdot A \cdot C_W(\text{Re}) \quad (3.5)$$

Nach der Berücksichtigung der Reynolds-Zahl unter dem Sphärizitätseinfluss im festgelegten Bereich [22]:

$$\text{Re} = \frac{v \cdot d_{PF} \cdot \rho_W}{\eta \cdot \Psi}, \quad (3.6)$$

und der Ermittlung des daraus resultierenden Widerstandsbeiwertes für den Übergangsbereich¹⁸ im Sedimentationsregime mit Hilfe der Approximationsfunktion nach KASKAS und BRAUER [94]:

$$C_W(\text{Re}) = \frac{24}{\text{Re}} + \frac{4}{\sqrt{\text{Re}}} + 0,4, \quad (3.7)$$

lässt sich die Gleichung für die Dichteberechnung folgendermaßen umstellen:

$$\rho_{PF} = \frac{3}{4} \cdot \frac{v^2 \cdot C_W \cdot \rho_W}{d_{PF} \cdot g} + \rho_W \quad (3.8)$$

¹⁸Als Übergangsbereich gilt die Bedingung $0,25 < \text{Re} < 1000$. Berechnete Re -Zahlen und C_W -Werte für ausgewählte Versuchsreihen sind im Anhang (Tab. A.3) zu finden.

Die Dichte des Wassers ρ_W beträgt $998,14 \text{ kg/m}^3$. Die dynamische Viskosität η wurde mit $979 \cdot 10^{-6} \text{ Pas}$ bei einer Wassertemperatur $t = 21^\circ$ angenommen.

Für den erweiterten Vergleich soll hier noch die effektive Dichte eingeführt werden [110]:

$$\rho_e = \rho_{PF} - \rho_W = (1 - \varepsilon_P)(\rho_{FS} - \rho_W) \quad (3.9)$$

Die Gleichung 3.8 gilt für eine ideale, nicht durchströmte Kugel, wird aber oft als Dichteberechnungsgrundlage für irreguläre und sehr poröse Flockenstrukturen verwendet. Einige Autoren bezweifeln jedoch die Korrektheit einer solchen Vorgehensweise aufgrund der möglichen Aggregatdurchströmung bei der Sedimentation fraktaler Aggregate [75, 76, 111] oder Belebtschlammflocken [54, 42]. Andere Untersuchungen mit Modellkörpern (hochporöse sphärische Stahlwollekugeln im Vergleich zu gleichen Kugel aber gefüllt mit Agar) zeigen unbedeutende Unterschiede in den stationären Sedimentationsgeschwindigkeiten [118].

Den Ausgangspunkt für die Annahme der Nicht-Durchströmung der Pelletflocken bilden die Untersuchungen von MATSUMOTO und SUGANUMA [75]. Sie belegen, dass, wenn der normalisierte Flockenradius β (Gl. 3.10) größer als 20 ist, die Durchströmung durch die poröse Struktur während der Sedimentation mit sehr geringem Fehler vernachlässigt werden kann.

$$\beta = \frac{d_{PF}}{2\sqrt{k}} \quad (3.10)$$

Die Permeabilität k resultiert aus der Gleichung 3.11 nach BRINKMAN [111]:

$$k = \frac{d_P^2}{72} \left[3 + \frac{4}{1 - \varepsilon_P} - 3\sqrt{\frac{8}{1 - \varepsilon_P} - 3} \right] \quad (3.11)$$

Eine überschlägige Berechnung der Permeabilität auf Grundlage der typischen Kaolin-Pelletflocken aus Abbildung 6.12 mit $\varepsilon_P = 0,86$ und $d_P = d_{50} = 6,5 \text{ } \mu\text{m}$ ergibt $k = 5,575 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ und ferner $\beta \approx 425$ für $d_{PF} = 2 \text{ mm}$. Diese Zahl bestätigt, dass die innere Flüssigkeit während der Aggregatbewegung weitestgehend immobilisiert ist.

Die aus der Sedimentationsgeschwindigkeit berechnete Dichte kann ohnehin aufgrund der Ungleichmäßigkeit der Aggregatoberfläche verfälscht werden. In [73] wird darauf hingewiesen, dass die Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche zur Erhöhung des Sedimentationswiderstandes führen können. Da jedoch dieser Effekt mehr oder weniger bei allen Pelletflocken auftritt, bleibt er unberücksichtigt.

Eine Gegenüberstellung der Dichten gleichen Pelletflocken aus zwei unabhängigen Messverfahren¹⁹ ergab eine gute Übereinstimmung der Werte und weist auf die

¹⁹Eine Messung umfasste die Berechnung der Dichte von ca. 10 kugelnahen Pelletflocken ($\Psi \approx 1$) über die Sedimentationsanalyse. Danach wurde das Volumen über die Bildanalyse und folglich die

Sedimentationsanalyse als eine zuverlässige Dichtebestimmungsmethode hin (Abb. A.12).

3.3.3.2 Bestimmung der Gesamtporosität

Die Porosität ε_P beschreibt das Verhältnis des Porenvolumens zum Gesamtvolumen eines porösen Körpers. Die Sedimentationsanalyse liefert die Informationen über die gesamte Porosität (Gl. 2.12), ohne Aufschluss über die Porenverteilung zu geben.

3.3.3.3 Trockenrückstand

Der Trockenrückstand (TR) ist der Anteil der Trockenmasse an der gesamten Masse eines Schlamms und entspricht im Allgemeinen folgendem Verhältnis:

$$TR = \frac{m_{PF(trocken)}}{m_{PF(nass)}} \cdot 100\% \quad (3.12)$$

Mit der Kenntnis der Pelletflockendichte ρ_{PF} lässt sich der Trockenrückstand der ungestörten Aggregate wie folgt berechnen:

$$TR = \frac{1 - (\rho_W / \rho_{PF})}{1 - (\rho_W / \rho_{FS})} \cdot 100\% \quad (3.13)$$

Die konventionelle Bestimmung des massenbezogenen Feststoffgehaltes gemäß (Gl. 3.12) verläuft üblicherweise auf Basis der Werte vor und nach dem Trocknen einer Feststoffprobe bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C im Trockenschrank.

Diese Methode wird zur Berechnung des TRs nach der Schwerkraftentwässerung und somit der Bewertung der Pelletierfähigkeit der Schlämme verwendet. Die Pelletierfähigkeit wird als das Wasserabgabevermögen (Verdichtungs Vorgang) im Wasser zusammen mit dem 3-minütigen Abtropfen durch ein Sieb mit einer Maschenweite von $\emptyset = 350 \mu\text{m}$ bis zum maximalen Wert verstanden. Mit dem Maximum an TR-Gehalt sind die Grenzen der Pelletierungsflockung in Hinblick auf die Aggregatverdichtung in Korrelation mit der Prozesszeit gekennzeichnet.

3.3.4 Entwässerungsverhalten

Das Entwässerungsverhalten bezieht sich in dieser Arbeit auf die Entfernung des Überstandswassers im Gravitationsfeld durch den Filterkuchen aus Pelletflocken. Die Betrachtung umfasst den Vergleich zwischen der Entwässerungszeit des pelletierten

trockene Masse von den gleichen Pelletflocken bestimmt. Mit der Kenntnis der Feststoffdichte wurde dann die Porosität und schließlich die Dichte ermittelt (Abb. A.12).

und klassisch konditionierten Schlammes. Die Kombination der Schwerkraftentwässerung gekoppelt mit Vakuum- und Druckentwässerung von Pelletflocken wurde bereits von BÄHR [8, 9] untersucht.

Bei der Schwerkraftfiltration werden das Filtermittel und der Filterkuchen aufgrund der Schwerkraft mit der Geschwindigkeit v_F durchströmt. Es wirkt eine hydrostatische Druckdifferenz, welche aus der Höhendifferenz h_F zwischen dem oberen Flüssigkeitsspiegel und der Höhe, bei der die Flüssigkeit nach dem Durchdringen des Filtermittels abreißt, resultiert. Die Durchlässigkeit und die Kompressibilität des Filterkuchens entscheiden, wie schnell die Wasserabgabe erfolgt.

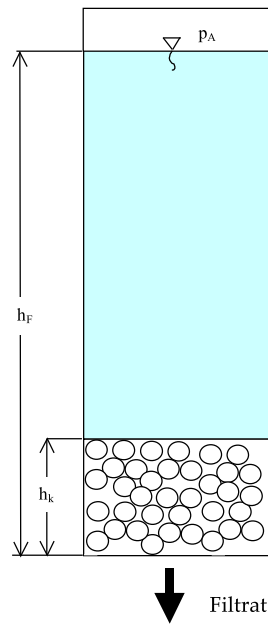


Abbildung 3.16: Vorrichtung zur Schwerkraftfiltration

Für die Entwässerungsversuche wurde eine durchsichtige Filtrationszelle gewählt (Abb. 3.16), um die Filtration zu erfassen. Im Vorfeld wurde in der Zelle eine Schlammprobe mit einer konstanten Filterkuchenhöhe von $h_K = 2,5 \text{ cm}$ vorsichtig in der Wassersäule von $h_F = 13 \text{ cm}$ platziert. Nach der Öffnung des Schließventils konnte die zeitliche Absenkung des Wasserspiegels aufgenommen werden.

4. Strömungsverhältnisse in Reaktoren zur Pelletierungsflockung

Die Strömungsverhältnisse und der Energieeintrag bestimmen die Vermischung der Reaktionskomponenten und wirken sich sowohl in der Flockungstechnik als auch in der Pelletierungsflockung direkt auf die strukturellen Aggregateigenschaften aus. Dieser Aspekt wurde bereits unter den Punkten 2.1.1.3 und 2.1.1.4 geschildert. Im Nachfolgenden sollen gezielt die Betrachtungen zur hydrodynamischen Arbeitsweise der verwendeten Reaktoren erläutert werden.

4.1 Drehrohrreaktor

Der Flüssigkeitsstand im Drehrohrreaktor liegt unterhalb der Mittelachse; dies ist in den Abbildungen 4.1a und 4.2a zu erkennen. Durch die Rotation des Reaktors wird der Inhalt in Bewegung versetzt. In der Literatur konnten keine quantitativen Ansätze zur Beschreibung derartiger Strömungsverhältnisse gefunden werden, deswegen wurde in diesem Fall auf eine qualitative Methode der Strömungsvisualisierung zurückgegriffen (s. Abschnitt 3.3.1).

Die Aufnahme des Strömungszustandes erfolgte für die Extrema des untersuchten Drehzahlbereiches von 20 bis 60 U/min .

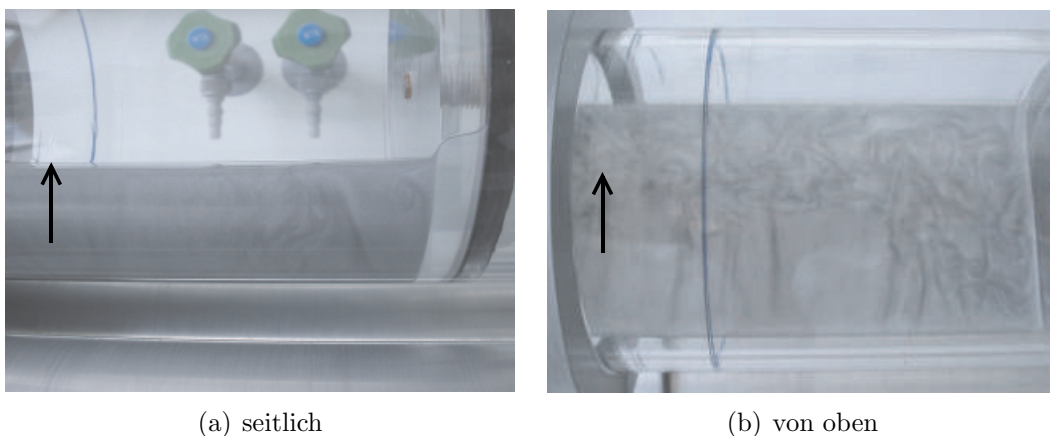
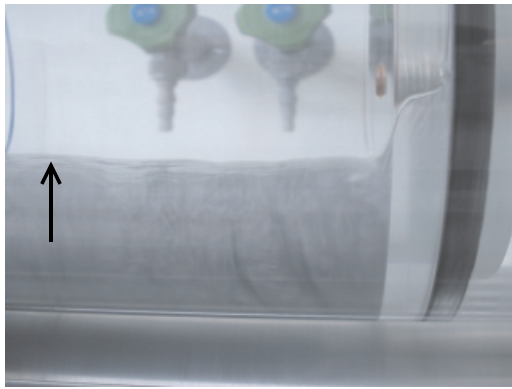
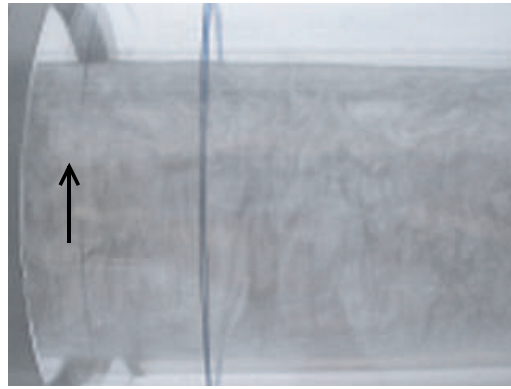


Abbildung 4.1: Strömungsbild im Drehrohrreaktor bei 20 U/min ; Pfeil zeigt die Drehrichtung.



(a) seitlich



(b) von oben

Abbildung 4.2: Strömungsbild im Drehrohrreaktor bei 60 U/min ; Pfeil zeigt die Drehrichtung.

Die Aufnahmen belegen, dass sich im drehenden Reaktor Zonen mit laminaren und turbulenten Strömungsbedingungen einstellen. Die laminare Strömung tritt an der Stelle auf, an der die Flüssigkeit in Drehrichtung an der Reaktorwand nach oben mitgerissen wird. An der Flüssigkeitsoberfläche wird sichtbar, dass die laminare in die turbulente Strömung übergeht. Bei 60 U/min ist der Strömungsumschlag stärker ausgeprägt. Im Seitenwandbereich stellen sich erhöhte Turbulenzen unabhängig von der Drehzahl ein. Aus den Bildern lässt sich nicht abschätzen, welche Volumenanteile die beiden Strömungszustände einnehmen. Es ist möglich, dass nur in unmittelbarer Wandnähe (einseitig) eine laminare Strömung herrscht und die turbulenten Verhältnisse den Großteil des Volumens ausmachen.

Trotz des Fehlens quantitativer Aussagen lässt sich angesichts weiterer Erkenntnisse zum Einfluss der Strömungsverhältnisse auf die Pelletierungsflockung (s. Abschnitt 4.2) dennoch behaupten, dass sich in dem betreffenden Drehzahlbereich ein Übergangsbereich ausbildet.

4.2 Kegelreaktor

Auf der Basis zahlreicher Optimierungsversuche mit unterschiedlichen Konstruktionselementen, auf deren Auswertung hier nicht eingegangen werden soll, wurde ein Reaktor mit drei Stromstörern konzipiert, der sich als effizient bei der Pelletierung verschiedener Schlämme erwies. Als Vergleich dienen analoge Strömungsmessungen, die für die Konstruktion ohne Stromstörer einbezogen wurden.

Für die jeweiligen Suspensionen wurde ein Drehzahlbereich festgelegt, in dem die Versuche stattfanden (Tab.4.1). Interessanterweise stellte sich heraus, dass der optimale Drehzahlbereich für alle Schlämme vergleichbar ist.

Die nachfolgenden Überlegungen werden für Wasser mit der Viskosität $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ durchgeführt. Die Einflüsse der dispersen Phase sowie des Flockungsmittels auf die Strömung blieben unberücksichtigt.

Tabelle 4.1: Relevanter Drehzahlbereich im Kegelreaktor für verwendete Suspensions- und Schlammssysteme

	n in U/min		
Kaolinsuspension	19	22	27
Eisenhydroxid	17	22	27
Spülschlamm	20	22	27
Faulschlamm	-	20	24

4.2.1 Energieeintrag

Die zur Vermischung der Reaktionskomponenten und deren Kollisionen notwendige Energie wurde durch einen Einblattrührer in die Flüssigkeit eingebracht. Die Energie der Grundströmung wird in energietragende Turbulenzen umgewandelt und folglich aufgrund der Viskosität in kleinsten Wirbel dissipiert. Die dissipierte Energie ist eine Modellgröße, mit der Flockungsprozesse häufig beschrieben werden. Im Kegelreaktor konnte der Energieeintrag P durch die Aufnahme des Drehmomentes gemäß Gl. 3.1 erfasst werden. Die nach Gl. 2.3 errechnete Dissipationsrate ist in der Abbildung 4.3 dargestellt. Die Werte bilden zeitgemittelte Werte für das Gesamtvolumen.

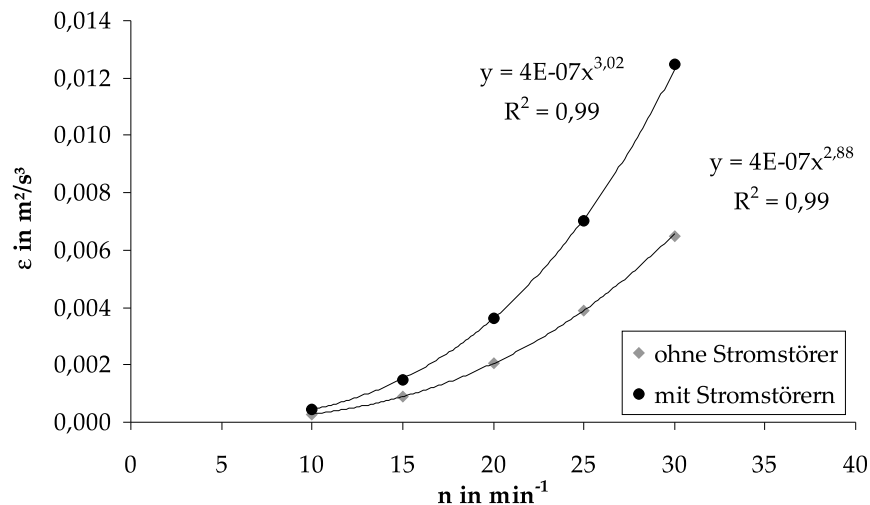


Abbildung 4.3: Energiedissipation im Kegelreaktor bei 10 l Füllvolumen

Der Vergleich mit den Untersuchungen ohne Stromstörer verdeutlicht die Steigerung der Leistungsaufnahme bei gleicher Drehzahl und dem Einsatz von Stromstörern. Bei den Drehzahlen im unteren Bereich entfällt fast der Einfluss der Stromstörer auf die Dissipationsrate, da die Kompensation des Rührerdrehmomentes vorrangig durch die benetzte Reaktorinnenfläche erfolgt (zu geringer Beitrag zur Dämpfung der Fluidrotation durch Stromstörer).

Der Energieeintrag, ausgedrückt durch die Dissipationsrate P/m , ist eine Modellgröße in der Flockungstechnik, die für die Problemstellungen mit Aggregaten größer als der KOLMOGOROVISCHE Mikromaßstab der Turbulenz l_D Verwendung findet.[25].

4.2.2 Rührcharakteristik

Die hier verwendete Reaktorkonstruktion weicht hinsichtlich ihrer Geometrie von den typischen Behälter- und Rührwerksausführungen ab. Die abgeleitete Rührcharakteristik orientiert sich jedoch an den aus der Literatur bekannten Ansätzen bezüglich Kennzahlen und Turbulenzbeschreibung.

Das Einblattrührwerk arbeitet im Bereich der Umfangsgeschwindigkeiten (v_R) von 0,24 bis 0,47 m/s, und die Rührwirkung beruht auf einer vorwiegend tangentialen/radialen Strömung. Durch den Einsatz der Stromstörer wird die tangentiale Strömung abgebremst und die Turbulenzen in Randnähe abgedämpft, so dass turbulenzarme Zonen entstehen (Abb. 4.7). Weiterhin verhindern die Strombrecher die Ausbildung der wellennahen Trombe, die im unbewehrten Zustand (ohne Strombrecher) auftritt.

Sowohl die Stromstörer als auch das Rührblatt reichen über die Flüssigkeitsoberfläche hinaus. Die Eintauchtiefe des Rührblattes beträgt 3,2 cm am äußeren Rand und 4,5 cm am Fuß des Kegels. Bei dieser Einstellung ergibt sich ein Spalt zwischen Boden und Rührer von etwa 2,5 cm an der tiefsten Stelle. Der wasserbenetzte Rührerdurchmesser d_D beträgt 15 cm; dieser Wert wird für die Berechnung der Re -Zahl nach (Gl. 2.8) verwendet (Abb. 4.4).

Da $Re > Re_c \approx 220^1$ ist, arbeitet der Kegelreaktor im turbulenten Bereich. Die Re -Zahl der vollturbulenten Strömung beträgt für ähnliche Rührwerktypen ca. $2 \cdot 10^4$, somit lässt sich daraus schließen, dass die Strömung turbulent ist, die Turbulenzen sind jedoch nicht voll ausgebildet.

Die Re -Zahl in Abhängigkeit von der Ne -Zahl bringt weitere Aufschlüsse über die Rührcharakteristik (Abb. 4.5). In dem Arbeitsbereich sind die ermittelten Leistungskennzahlen Ne unabhängig von der Re -Zahl. Dieser Zustand ist im Normalfall (3 bis 6-Blattrührer mit Stromstörern) charakteristisch für eine vollturbulente Strömung. Nach [5] ist der Eintritt der Unabhängigkeit der Ne -Zahl von der Re -Zahl

¹ Re_c - kritische Re -Zahl für Blattrührer; Umschlag laminar-turbulent

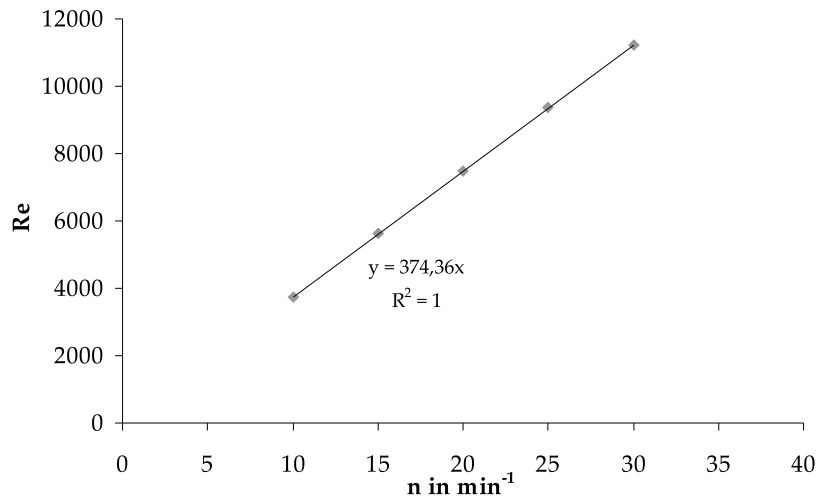


Abbildung 4.4: *Re-Zahl in Abhängigkeit von der Drehzahl*

bereits an der oberen Grenze des Übergangsbereiches ($Re = 4000$ bis $10\,000$) zu beobachten. Dies entspricht in etwa dem Arbeitsbereich des Kegelreaktors. Für die relativ großen Re -Zahlen ist die Rührerblattgeometrie verantwortlich, die ein großes Drehmoment M verursacht. Die Blattrührer weisen in der Regel die größten Leistungskennzahlen von allen Rührertypen auf und ihr Betrag variiert mit dem Durchmesser Verhältnis (Rührer/Behälter) [64].

4.2.3 Makro- und Mikromischen

Die Rückschlüsse auf das Makro- und Mikromischen, die sich aus der Turbulenztheorie ergeben, ermöglichen eine physikalisch begründete Modellierung und Interpretation experimentell gefundener Zusammenhänge, u.a. in der Pelletierungs-flockung. Sowohl die Aggregations- als auch die Zerstörungsvorgänge werden in starkem Maße durch die Intensität und die Struktur der in der flüssigen Phase vorhandenen Turbulenzen mitbestimmt.

Die Abmessungen der größten primären Wirbel (Makrostruktur), die für das Makromischen verantwortlich sind, werden im betrachteten Fall durch die Dimension des Rührerblattes bestimmt. Der Makromaßstab der Turbulenz Λ charakterisiert diese Makrostrukturen. Der Makromaßstab Λ ist in der Nähe der Turbulenzerzeuger proportional zu seinen Abmessungen. Im unmittelbaren Bereich der radialfördernden Rührer mit Schaufelhöhe d_H gilt [98]:

$$\Lambda = 0,4d_H \quad (4.1)$$

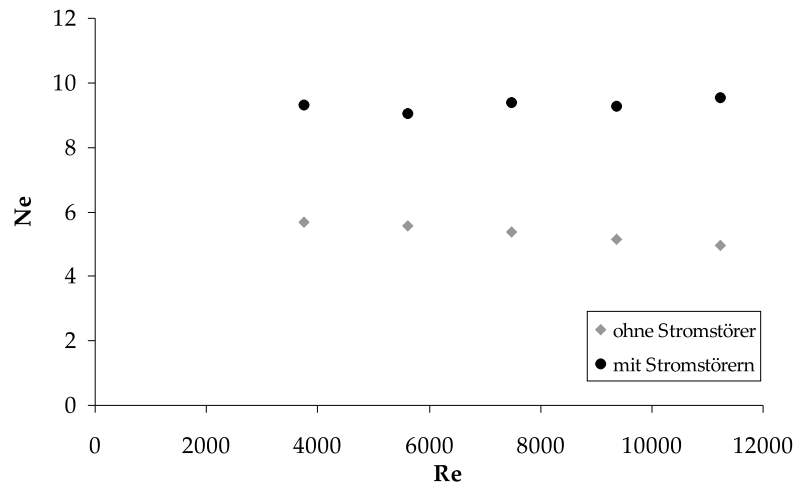


Abbildung 4.5: NEWTON-Zahl in der Abhängigkeit von der REYNOLDS-Zahl

Bei der Anwendung dieses Ansatzes für den Kegelreaktor ist $\Lambda = 0,4 \cdot 32 \text{ mm} = 12,8 \text{ mm}$.

Die Größe der kleinsten energietragenden Wirbel (Mikromaßstab der Turbulenz l_D) wird durch die Gleichung 2.4 beschrieben und ändert sich im untersuchungsrelevanten Bereich von $0,146 \text{ mm}$ bis $0,103 \text{ mm}$ bei Drehzahlen von 17 und 27 U/min entsprechend (Abb. 4.6).

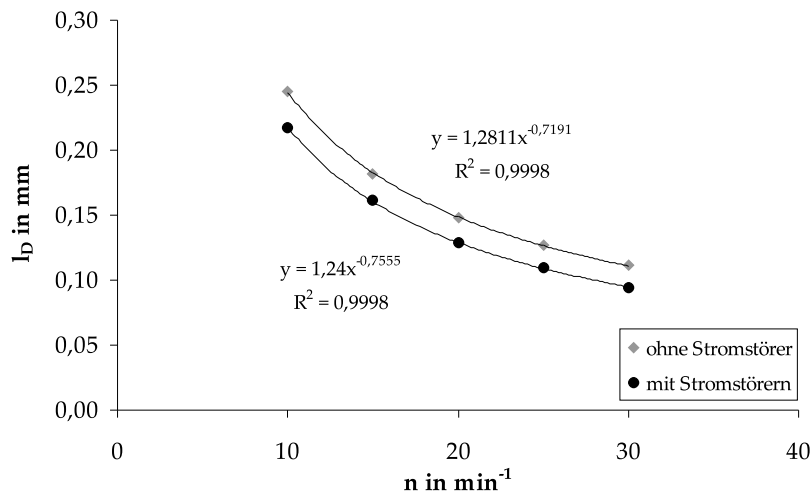


Abbildung 4.6: Mikromaßstab der Turbulenz (l_D) in Abhängigkeit von der Drehzahl

Ein wichtiges Kennzeichen der Turbulenz sind die Größenunterschiede zwischen den größten und den kleinsten Wirbeln entsprechend dem Verhältnis Λ/l_D . Wenn das

Verhältnis $\Lambda/l_D \leq 120$ bis 200 ist, die kleinsten Wirbel der Makroturbulenz nach Gleichung 2.5 sind kleiner als die kleinsten Wirbel, die sich aus den Modellen des Trägheitsbereiches ergeben ($0,1\Lambda \leq 12,2l_D$), kann sich der Trägheitsbereich nicht ausbilden. Folglich entspricht die Strömung dem Übergangsbereich.

Da die gefundenen Zusammenhänge mit den wenigen strömungstechnischen Literaturaussagen² übereinstimmen, liegt der Schluss nah, dass für die Pelletierungsflockung der turbulente Übergangsbereich mit der Einflusswirkung der *Re*-Zahl strömungstechnisch relevant ist. Ähnlich wie in vollturbulenten Prozessen kann die mittlere Dissipationsrate $\varepsilon = P/m$ als Steuergröße der Partikelkollisionsvorgänge genutzt werden, wobei die Reaktorgeometrie für den Pelletiererfolg mitbestimmend ist.

4.2.4 CFD-Simulation

Die Optimierung der Reaktorkonstruktion ergab eine Verbesserung des Pelletiererfolges, nachdem die Strombrecher eingesetzt wurden. Die Erhöhung des Energieeintrages durch diese Änderung wurde in obigen Ausführungen nachgewiesen. Mit Hilfe der CFD-Simulation *Ansys* konnten die Unterschiede der Strömungszustände mit und ohne Strombrecher aufgezeigt werden [46]. Die Bilder belegen den Einfluss der Strombrecher auf die Geschwindigkeitsverteilung.

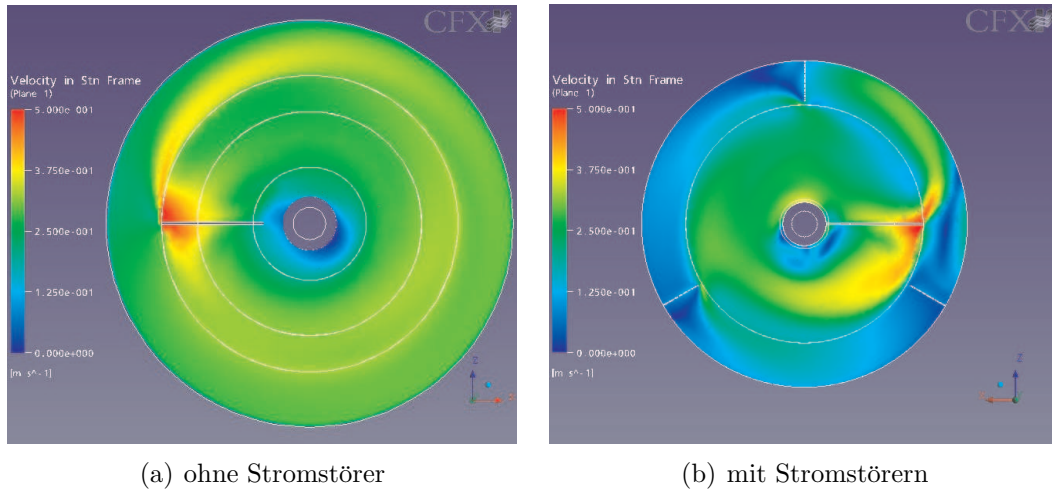


Abbildung 4.7: Geschwindigkeitsverteilung im Kegelreaktor bei 25 U/min und 1,5 cm unterhalb der Oberfläche; Mischen gegen Uhrzeigersinn

In beiden Bildern fällt die erhöhte Geschwindigkeit in der Zone des Blattrührers auf. An der Spitze des dreieckigen Blattes kommt es zur Ausbildung eines turbulenten Nachlaufgebietes von begrenzter Reichweite. Für die Simulation ohne Strombrecher stellt sich außerhalb dieses Gebietes eine konstante Strömungsgeschwindigkeit von

²(s. Abschnitt 2.1.1.4)

0,25 m/s ein. Dies verdeutlicht, warum diese Ausführung für die Pelletierungsflockung ungeeignet war. Die Pelletflocken kreiselten mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Fluid, ohne den verdichteten Einfluss der mechanischen Synärese zu erfahren.

Die Stromstörer hingegen bremsen die Grundströmung aus und verursachen eine kurzzeitige Ausbildung der Zonen (Nahbereich der Stromstörer), in denen die Geschwindigkeit sehr gering ist. Aufgrund der Trägheitskraft werden die Pelletflocken aus den Strömungsbahnen ausgelenkt und erfahren somit eine relative Bewegung zum Fluid, die zu Roll- und Kollisionsvorgängen führt (mechanische Synärese). Die Rückströmung nach dem Passieren des Rührblattes verhindert die Stagnation der Aggregate in diesem Bereich.

5. Pelletierungsflockung im Drehrohrreaktor

Die Untersuchungen mit dem Drehrohrreaktor und der Modellsuspension aus Kaolin bilden den ersten Teil der Arbeit. Sie sollen zur Aufklärung der Strukturunterschieden der Pelletflocken, die aus den postulierten Modellen resultieren, beitragen.

5.1 Pelletflocken mit Zwiebelstruktur

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Darstellung des Wachstumsverhaltens der Kaolin-Pelletflocken und dessen Charakterisierung. Danach folgt die Ermittlung der flockenrelevanten Parameter in Verbindung mit den Prozessbedingungen. Abschließend werden die Struktureigenschaften genauer betrachtet.

5.1.1 Wachstum

Die Wachstumsexperimente in Anlehnung an die unter Punkt 3.2.2.1 beschriebene Herstellungsmethode wurden mit Hilfe von zwei Flockungsmitteln in Abhängigkeit von der Drehzahl (20, 30, 40, 50 und 60 U/min) durchgeführt. Die Messpunktaufnahme erfolgte alle vier Beschichtungszyklen¹.

Aus den Abbildungen (Abb. 5.1) (Abb. 5.2) ist die ausgeprägte Abhängigkeit der Pelletflockengröße von dem Energieeintrag zu erkennen. Mit steigender Drehzahl verringert sich die Endgröße der Pelletflocken. Das Wachstum wird kontinuierlich bis zum Gleichgewicht Zuwachs = Abtrag durch die steigende Beanspruchung gehemmt. Gleichzeitig nimmt die Anzahl der angelagerten Schichten ab. Die berechneten Schichtdicken für die jeweiligen Drehzahlen sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. Da die einzelnen Wachstumskurven über mehrere Versuchstage hinweg aufgenommen wurden, können die Werte nicht als absolut betrachtet werden. Es lässt sich lediglich die Aussage treffen, dass die angelagerte Schichtdicke kleiner ist als der Modalwert von Kaolinteilchen mit $d_P = 6,5 \mu m$.

Während des Schichtenaufbaus wird die Pelletflocke gleichzeitig mehreren Prozessen ausgesetzt. Neben der Anlagerung von Primärpartikeln erfolgt auch die Umlagerung

¹1 Zyklus = Beaufschlagung der Keime mit Flockungsmitteln und Suspension

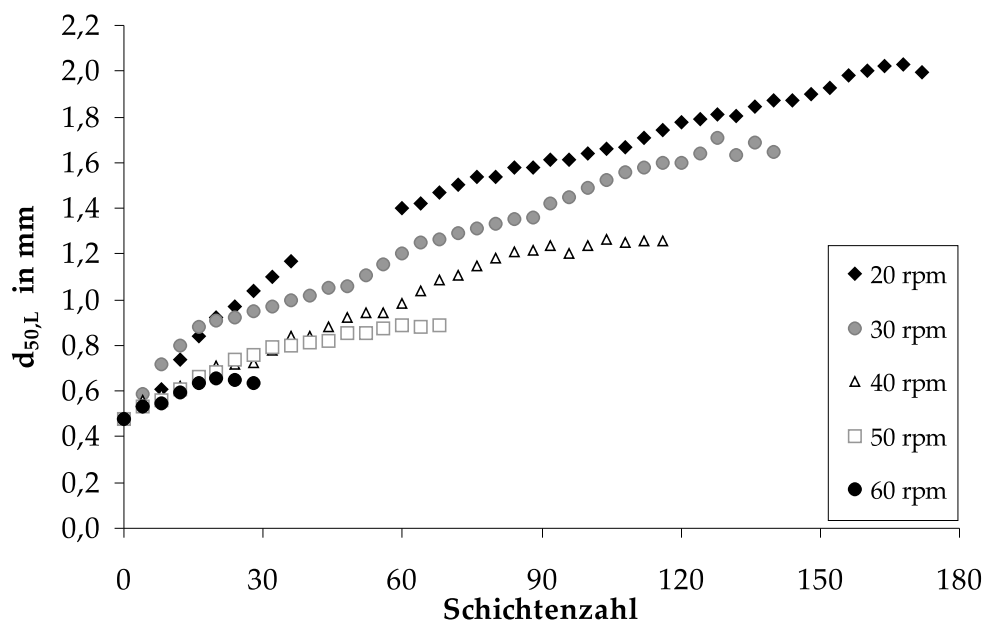


Abbildung 5.1: Wachstum der Pelletflocken auf markierten Keimen bei 0,05% FM C-498 und 0,5% Kaolinsuspension

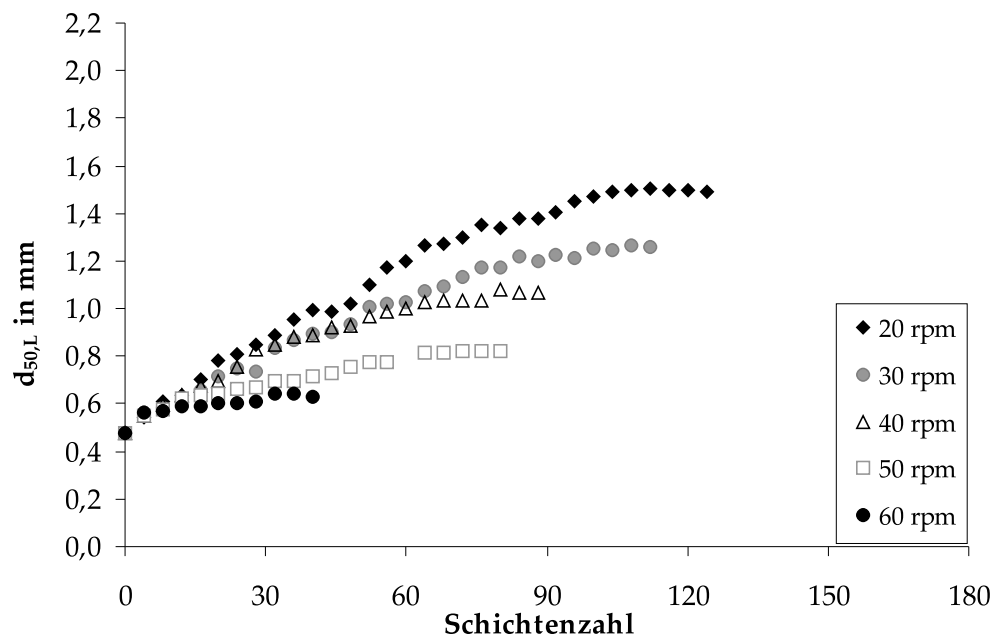


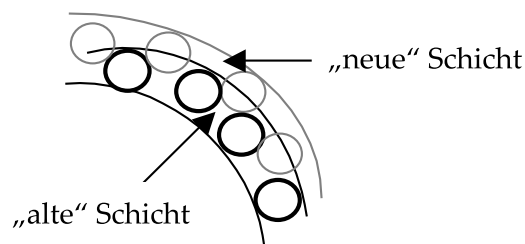
Abbildung 5.2: Wachstum der Pelletflocken auf markierten Keimen bei 0,05% FM Z-7692 und 0,5% Kaolinsuspension

Tabelle 5.1: Dicke der angelagerten Schichten

n	20	30	40	50	60	U/min
C-498	4,49	4,63	4,08	3,33	4,17	μm
Z-7692	4,82	4,34	4,19	2,56	2,87	μm

und Neuorientierung der Partikel, die durch die Rollbewegung und Prallbeanspruchung hervorgerufen werden. Da Kaolinpartikel eine Plättchenform besitzen (Abb. 3.1), können sie mit der flachen Seite in die Richtung des Schwerpunktes der Pelletflocke gerichtet werden. Dies hat zur Folge, dass die gemessene Schichtdicke kleiner ausfällt, trotz Anlagerung einer vollen Partikelschicht.

Weiterhin muss die Porosität (ε_P) oder der Feststoffvolumenanteil ($1-\varepsilon_P$) berücksichtigt werden. Die ermittelten Porositäten (Tab. 5.2) und die REM-Bilder (Abb. 5.10) lassen schlussfolgern, dass in einer angelagerten Schicht große Lücken zwischen fixierten Partikeln entstehen. Bei der Auftragung der nächsten Schicht, nutzen die „neuen“ Partikel teilweise den Zwischenraum der bereits angelagerten Partikel aus (Abb. 5.3). Bei Porositäten von ca. 70% können die neuen Partikel wahrscheinlich tiefer als nur in eine Schicht eindringen. Demzufolge entspricht die Zunahme des Radius der Pelletflocke nicht der mittleren Größe der Kaolinpartikel. Ähnliche Beobachtungen wurden von BÄHR gemacht [9].

**Abbildung 5.3:** Ineinandergreifen der zwei Partikelschichten in der Pelletflocke

Des Weiteren kann auch der Einfluss der Oberflächenerosion auf den Radius nicht ausgeschlossen werden. Da die Pelletflocken sehr rund sind, spielt wahrscheinlich der Bruch als wachstumsreduzierender Mechanismus eine unbedeutende Rolle. Mit steigenden Scherkräften an der Oberfläche werden möglicherweise immer weniger Primärpartikel durch die Flockungsmittel festgehalten. Ab einem bestimmten Durchmesser gleichen die Scherkräfte die Anziehungskraft des Flockungsmittels aus und das Wachstum der Pelletflocken kommt zum Stillstand.

Die gemessene Schichtdicke bilanziert sich aus der Anlagerung, Umlagerung und Neuorientierung der Primärpartikel, sowie des Partikelverlustes von der Oberfläche. Ähnlich wie in der klassischen Flockung bewirkt die orthokinetische Strömung die

Anlagerung der Primärpartikel, beeinflusst jedoch durch Scherbeanspruchung den maximalen Durchmesser. Bei einer vorgegebenen Energie erreichen die Pelletflocken eine bestimmte maximale Größe. Oberhalb dieser Größe ist die Oberflächenerosion bei der Zwiebelstruktur für die Hemmung des Wachstums verantwortlich.

Es konnte beobachtet werden, dass das Wachstum nach dem Zwiebelschalen-Modell linear von der Drehzahl abhängt (Gl. 5.1). Da in Flockungsreaktoren der Energieeintrag (Dissipationsrate, Schergradient) eine potenzielle Abhängigkeit von der Drehzahl aufweist ([78], (s. Abschnitt 4.2.1)), kann ebenfalls von der Gültigkeit der Gleichung 2.11 für das Wachstum der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur im Drehrohrreaktor ausgegangen werden.

$$d_{PF,max} \propto k_P \cdot n \quad (5.1)$$

Aus der Abbildung 5.4 ist ersichtlich, dass das Wachstum bei Drehzahlen ab 70 U/min sehr begrenzt bzw. unmöglich ist.

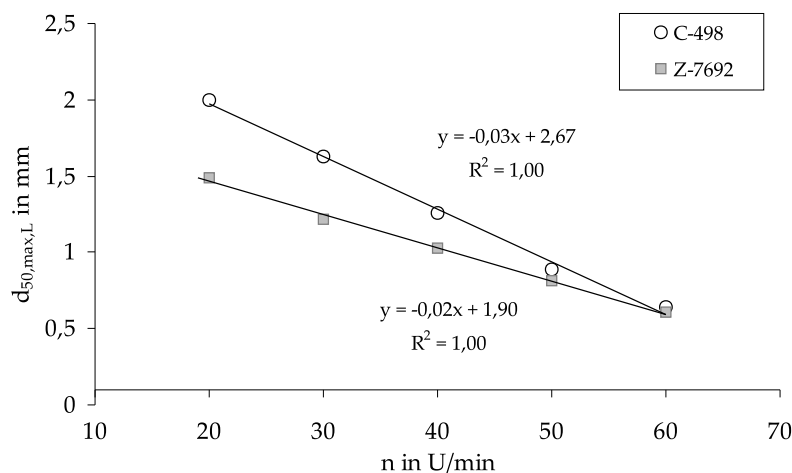


Abbildung 5.4: Abhängigkeit des maximalen Durchmessers der Pelletflocken in Abhängigkeit von Drehzahl (Drehrohrreaktor)

Es ist zu beobachten, dass auch die Flockungsmittel die Eigenschaften der Pelletflocken beeinflussen können. In der betrachteten Untersuchungsreihe entstehen mit dem Flockungsmittel C-498 größere Pelletflocken als mit dem Flockungsmittel Z-7692 bei gleicher Drehzahl. Die Ursache dieser Erscheinung wird in der Natur des Flockungsmittels vermutet. Das FM C-498 besitzt im Vergleich zum FM Z-7692 mehr als die doppelte Ladungsmenge bei gleicher Molarmasse. Aufgrund der größeren Abstoßungskräfte der gleichartigen Ladungen erstrecken sich die Polymerketten stärker nach außen und verursachen einen stärkeren Partikelschichtenzuwachs. Weiterhin ist es möglich, dass dieses Flockungsmittel wegen der stärkeren Anziehung

der negativ geladenen Primärpartikel länger der Beanspruchung widerstehen kann. Dies spiegelt sich in größeren Agglomeraten wider.

5.1.2 Struktureigenschaften

Die Pelletflocken unterscheiden sich von den klassischen Flocken in erster Linie durch die veränderten Struktureigenschaften. Dazu zählt die äußere Form und der innere Aufbau.

Äußere Morphologie

Durch das Schichtenwachstum werden gezielt sehr kugelnähe Aggregate hergestellt, wie es in der Abbildung 5.5 zu erkennen ist. Weitere Aufnahmen sind im Anhang (Abb. A.14) zu finden. Die Rundheitswerte (Gl. 3.2) bleiben über den gesamten Wachstumsprozess auf ungefähr gleichem Niveau von $R = 1,1 \pm 0,1$. Ein exemplarischer Protokollauszug aus der Bildanalyse mit den erfassten Rundheitswerten befindet sich im Anhang (Tab. A.1).

Weiterhin kommen die Größenverhältnisse im Zusammenhang mit der Drehzahl deutlich zur Geltung.

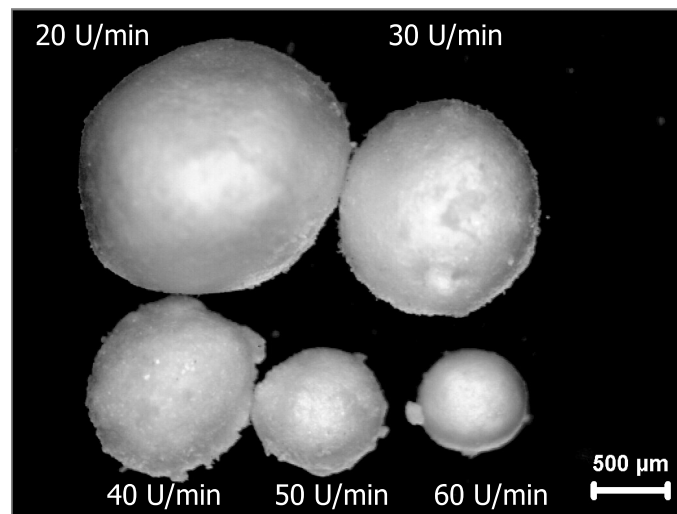
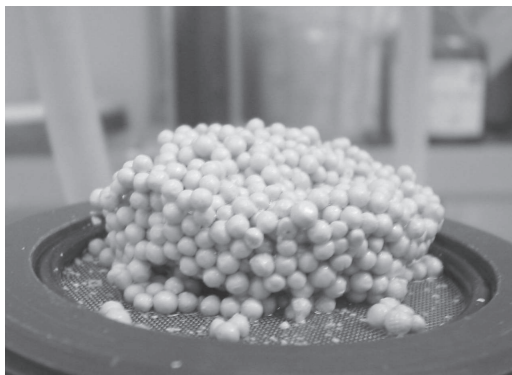
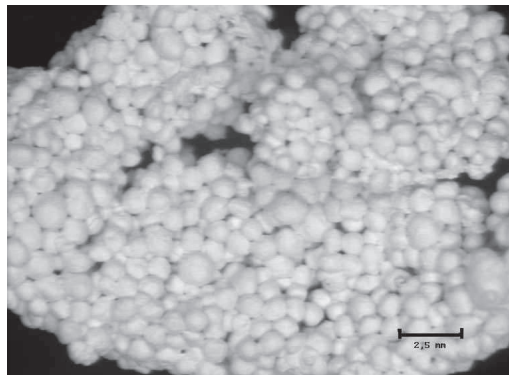


Abbildung 5.5: Größenverhältnisse der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl; FM Z-7692.

Die Pelletflocken behalten auch ihre runde Form bei, wenn sie aus dem Wasser entfernt werden (Abb. 5.6a). Sie bilden ein stabiles Haufwerk mit deutlich erkennbaren Einzelaggregaten. Die anschließende Trocknung verringert zwar das Volumen des Filterkuchens, zerstört jedoch nicht ihre ursprüngliche Form (Abb. 5.6b). Die Fähigkeit der Formerhaltung ist mit der hohen mechanischen Stabilität und diese wiederum mit der hohen Dichte der Pelletflocken (s. Abschnitt 5.1.3.2) verbunden.



(a) Pelletflocken nach der Schwerkraftentwässerung in der Filternutsche (s. Abschnitt 7.2)



(b) trockener Filterkuchen

Abbildung 5.6: *Formaspekte der Pelletflocken*

Innere Morphologie

Im Rahmen der Präparatenmikroskopie ließ sich die innere Struktur der Aggregate erfassen. Um die Merkmale des Innenaufbaus in der Makro- und Mikroebene sichtbar zu machen, wurden Aufnahmen mit Lichtmikroskop und REM angefertigt. Erstere zeigen die Merkmale im Makromaßstab, d.h. es wird das komplette Aggregat als Ganzes betrachtet. Mit den REM-Aufnahmen konnten die Aufschlüsse über die Mikrostruktur auf der Ebene der Primärteilchen erbracht werden.

Die Abbildung 5.7 zeigt den Querschnitt durch eine Pelletflocken mit Zwiebelstruktur. Auf den ersten Blick sind der Startkeim und die angelagerte Kaolinschicht zu erkennen. Im Kaolinmantel sind zusätzlich die Wachstumsringe² sichtbar, die in der Abbildung 5.9 digital aufgearbeitet wurden, um die schalenartige Anlagerung deutlich zu machen. Die Aufnahmen stellen den Beweis des Wachstumsmodus dar.

Als Konsequenz des Wachstums durch die Einzelschichtanlagerung ergeben sich weitere interessante Schlussfolgerungen im Bezug auf die innere Struktur.

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 verdeutlichen, dass der Aufbau sehr gleichmäßig erfolgt. Die Partikel bilden von Anfang an eine sehr dichte Schicht, ohne erkennbare Porenräume³ zu bilden. Dieser struktureller Aufbau ist sehr widerstandsfähig gegen weitere Verformung. Es kommt lediglich zu leichten Verdichtungserscheinungen infolge der Gewichtszunahme während des Wachstums unter mechanischer Synärese (Abb. 5.14).

²Die Wachstumsringe sind aufgrund der Wachstumsunterbrechung entstanden. Da die Kurven über einige Tage entstanden, lagen die Pelletflocken zeitweise (nachts) in der verdünnten FM-Lösung, bis zur Wiederaufnahme des Wachstums.

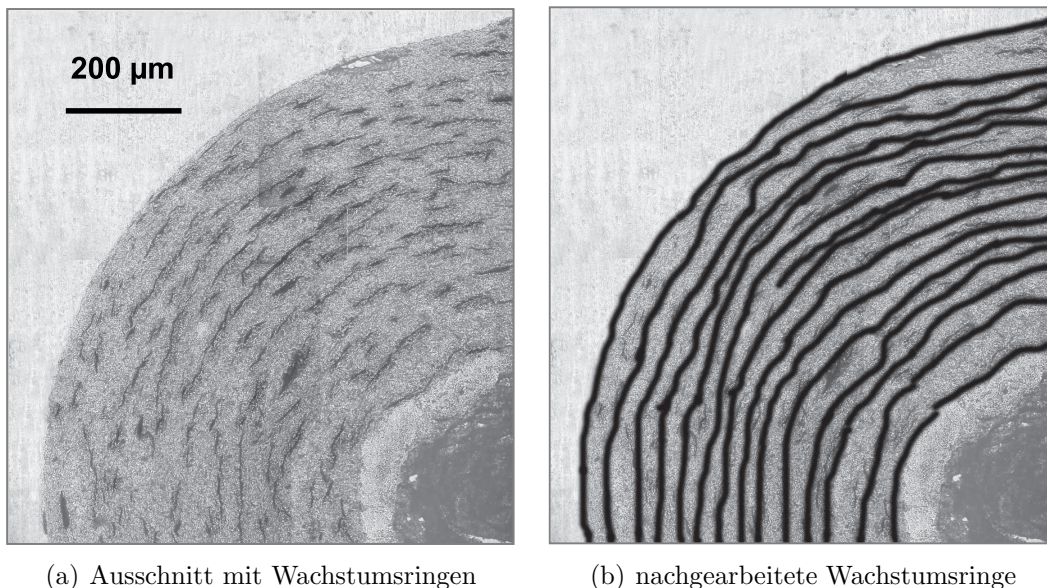
³Diese Aussage bezieht sich ausschließlich auf die Lichtmikroskopbilder, im Gegensatz zu REM-Aufnahmen, in denen Porenräume detektierbar sind. (Abb. 5.10)



Abbildung 5.7: Schnitt durch Pelletflocke, FM C-498, 20 U/min



Abbildung 5.8: Schnitt durch Pelletflocke mit Zwiebelstruktur, Schnittebene ohne Keim.



(a) Ausschnitt mit Wachstumsringen

(b) nachgearbeitete Wachstumsringe

Abbildung 5.9: Aspekte des Wachstums nach Zwiebelschalen-Modell

Mittels RE-Mikroskopie wird die Mikrostruktur erkennbar. In der Orginalaufnahme (Abb. 5.10) erscheinen die Kaolinpartikel weiss bis grau und der Zwischenraum als dunkelgrau bis schwarz. An manchen Stellen lässt sich die rechteckige Form der Kaolinteilchen erkennen.

Trotz der scheinbaren Kompaktheit unter dem Lichtmikroskop scheint die Anordnung der Teilchen relativ zufällig und locker zu sein und entspricht somit der „card-house“-Struktur aus der Abbildung 3.1.

Obwohl der Bildmaßstab über eine theoretische Schichtdicke hinausgeht, lässt sich keine Orientierung der Partikel erkennen, die auf eine modellgetreue Schichtung hindeutet. Das bestätigt die Annahme des Ineinandergreifens der aufeinanderfolgenden Schichten und eines fließenden Schichtüberganges. Die vorher ermittelten Schichtdicken lassen sich somit gut erklären. Die Partikel bilden eine dreidimensionale Gerüstkonstruktion mit vielen Zwischenräumen. Die Abstände zwischen den Teilchen sind das Resultat des Gleichgewichtes zwischen der abstoßenden Teilchenrestladung und der Druck- oder Scherbeanspruchung in der Flüssigkeit.

Trotz der kompakten Erscheinung unter dem Lichtmikroskop, liefert erst die REM-Vergrößerung und die darauffolgende ansatzweise Ermittlung der Flächenporosität (Abb. 5.11) die Bestätigung der über die Sedimentationsanalyse ermittelten Porosität der Pelletflocken (Tab. 5.2). Aufgrund der begrenzten Anzahl der vermessenen Bilder und der Subjektivität der Schwellwertfestlegung⁴ zwischen Feststoff und Po-

⁴Die Erstellung einer REM-Aufnahme basiert auf der Erfassung der Oberfläche mit dem Elektronenstrahl. Die Elektronen können je nach Probenbeschaffenheit [119] jedoch in bis zu 5 µm Tiefe

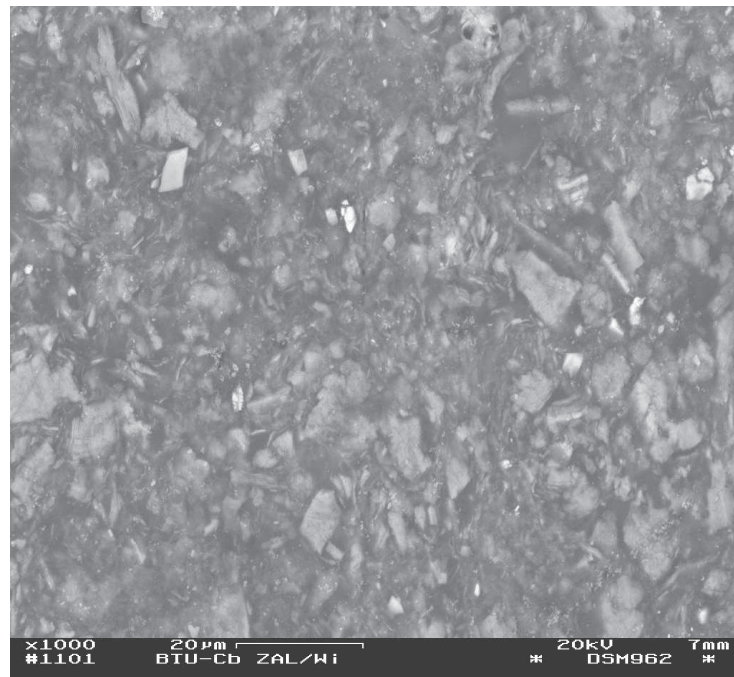


Abbildung 5.10: REM-Aufnahme, original, ZAL

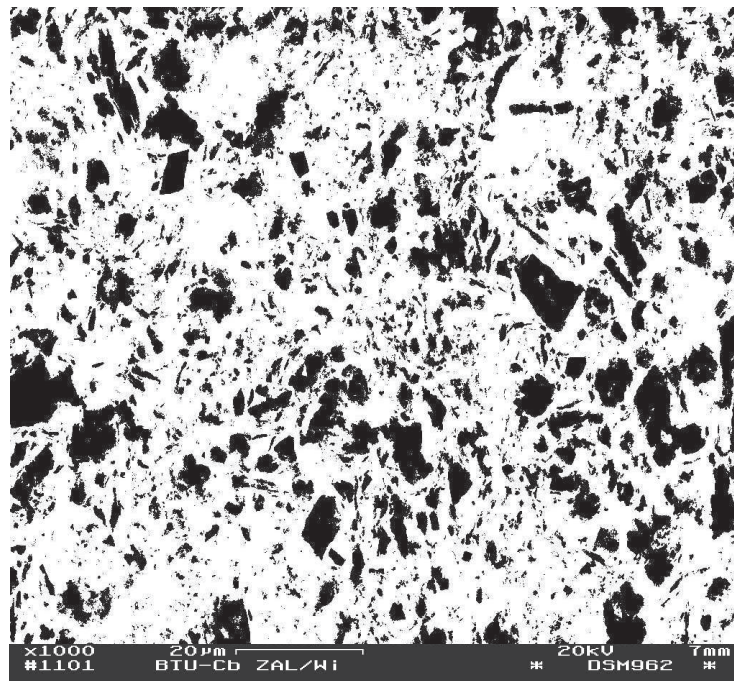


Abbildung 5.11: REM-Aufnahme nach der Umwandlung in schwarz-weiss Negativ mit der Software ImageTool, Grundlage für die Ermittlung der Flächenporosität

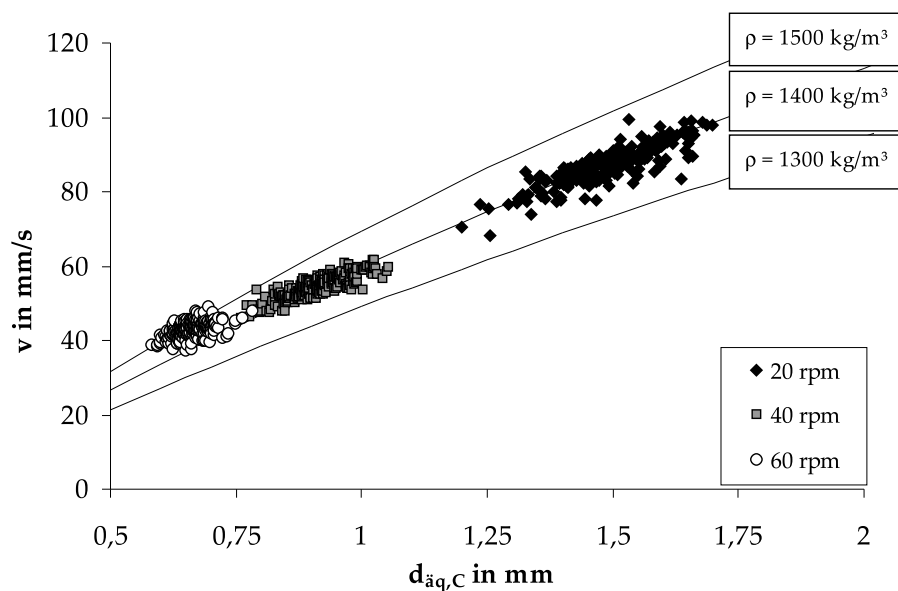


Abbildung 5.12: Sedimentationsgeschwindigkeit nach abgeschlossenem Wachstum in Abhängigkeit vom flächenäquivalenten Durchmesser der Pelletflocken und der Drehzahl; FM Z-7692. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Sedimentationsgeschwindigkeiten der idealen Kugel mit der angegebenen Dichte.

ren erfolgt mittels dieser Analyse lediglich die Abschätzung der Größenordnung der Porositäten in den Aggregaten.

5.1.3 Prozessrelevante Kennwerte

An dieser Stelle werden die erzeugten Pelletflocken mittels Angaben von Dichte und Porosität charakterisiert. Die Ergebnisse fließen in die vergleichende Bewertung der Pelletflocken mit Zwiebel- und Himbeerstruktur sowie der Literaturdaten ein.

5.1.3.1 Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit

Die Grundlage dieser Ausführungen bilden die im Camsizer ermittelten Sedimentationsgeschwindigkeiten (Abb. 5.12). Die Messungen wurden nach Abschluss des Wachstumsvorganges durchgeführt. Dabei fanden nur die Pelletflocken mit der Sphärizität $\Psi > 0,90$ Berücksichtigung. Diese Bedingung wurde nur für wenige Agglomerate nicht erfüllt.

eindringen. D.h. das erzeugte Bild enthält auch die Informationen über die Bereiche, die unterhalb der Schnittfläche liegen. Demzufolge wird der Übergang zwischen dem Partikel, vor allem wenn er eine schräge Lage zur Meßrichtung hat, und dem Porenraum sehr unscharf. Aus diesem Grund ist die Festlegung des Schwellwertes, der zur Ermittlung der Flächenporosität notwendig ist, subjektiv und somit eine der Fehlerquellen.

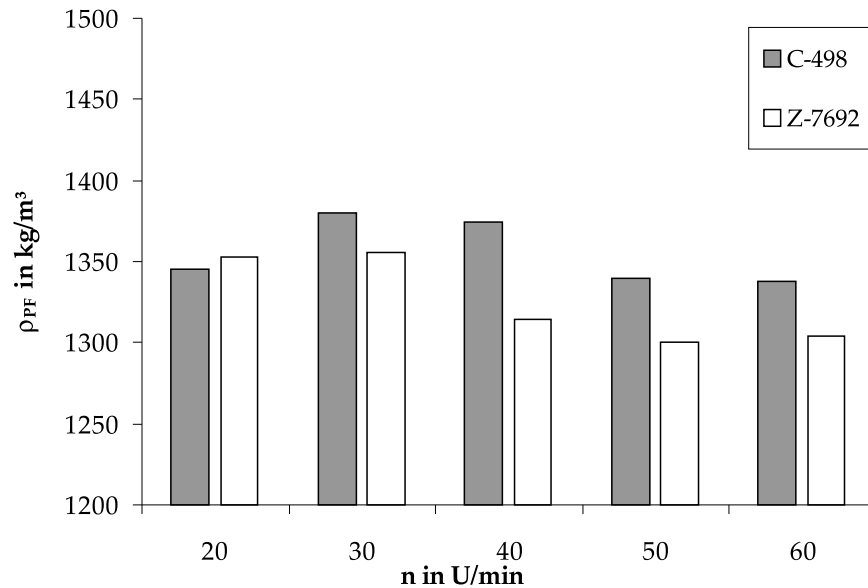


Abbildung 5.13: Mittlere Dichte der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur in Abhängigkeit von Drehzahl n und des Flockungsmittels

Die Abbildung 5.12 beinhaltet aus Gründen der Anschaulichkeit nur wenige ausgewählte Daten aus entsprechenden Versuchsreihen. Weitere Diagramme sind im Anhang zu finden (Abb. A.1). Die ergänzenden Absetzgeschwindigkeiten, die ideal sedimentierende Kugeln mit den bekannten Dichten erreichen würden, verdeutlichen den prinzipiellen Dichtebereich, in dem sich die untersuchten Aggregate befinden.

5.1.3.2 Dichte

Integrale Dichte

Mit Hilfe der Gleichung 3.8 lässt sich die Dichte der Pelletflocken berechnen. Der Einfluss des Keimes auf die Absetzgeschwindigkeit wurde durch entsprechende Subtraktion⁵ in der Pelletflockenmassenbilanz berücksichtigt. Somit präsentieren die Werte in der Abbildung 5.13 die Dichten des Kaolinmantels in Abhängigkeit von der Drehzahl und des Flockungsmittels nach dem Wachstumsende.

Die maximale Dichte wird bei einer Drehzahl von 30 U/min für beide Flockungsmittel beobachtet. Offensichtlich spielt die Intensität der Beanspruchung eine entscheidende Rolle. Bei kleineren Drehzahlen ist die Übertragung des Verdichtungsimpulses durch Roll- und Kollisionsmechanismen noch nicht optimal, obwohl hier ein weiterer

⁵Im Vorfeld wurde der mittlere Keimdurchmesser im nassen Zustand und dessen Dichte über die Sedimentationsanalyse bestimmt. Danach konnte der Einfluss des Keimes auf Grundlage der Massenbilanz abgezogen werden.

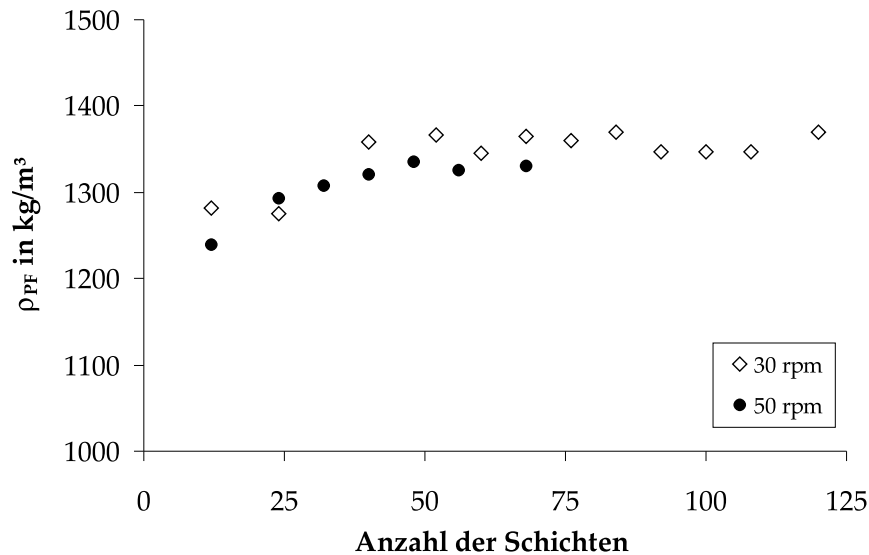


Abbildung 5.14: Änderung der Dichte der angelagerten Kaolinschichten auf den Startkeimen in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten (Dauer der mechanischen Synärese); C-498.

Faktor, nämlich das größte Gewicht der Pelletflocken aufgrund der größten Abmessungen zusätzliche Hilfestellung leistet. Die Steigerung der Drehzahl verursacht eine stärkere Beanspruchung der Pelletflocken. Sie beginnen sich chaotisch um die eigene Achse zu drehen, so dass die gezielte Rollbewegung fehlt. Weiterhin kommt es zur Abnahme der Größe und gleichzeitig des Gewichtes. Die beiden Teilprozesse bewirken die Abnahme der Dichte im Vergleich zum erreichbaren Maximum.

Die Dichtedifferenzen aufgrund der Flockungsmittel lassen sich auf die Ladungsaktivität der Polymere zurückführen. Bei gleicher Polymerstranglänge aber doppelter Ladungsmenge bindet das Flockungsmittel C-498 mehr Kaolinteilchen und ist zudem widerstandsfähiger gegen Oberflächenerosion durch Abrieb verglichen mit FM Z-7692.

Änderung der Dichte

Im Folgenden soll der Einfluss der mechanischen Synärese auf die Eigenschaften von Pelletflocken mit Zwiebelstruktur anhand von Messwerten aus zwei Wachstumskurven analysiert werden. Die Werte stellen die mittleren Dichten der angelagerten Kaolinschichten in Abhängigkeit von der Anzahl der Anlagerungen (Abb. 5.14) dar. Über die Anzahl der Schichten lässt sich auf die Dauer der mechanischen Synärese schließen, die Zeitdauer, der die Pelletflocken einer Roll- und Kollisionstechnik ausgesetzt waren. Dadurch kam es anfangs zu Umlagerungs- und Verdichtungseffek-

ten, dies ist im Anstieg der Dichte in beiden Kurven zu erkennen. Der zusätzliche Einfluss der steigenden Masse der Pelletflocken auf die Verdichtung kann dabei nicht ausgeschlossen werden. In beiden Fällen erreichen die Dichten ihren maximalen Wert und sind dann unabhängig von der andauernden Beanspruchung.

5.1.3.3 Porosität

Die Porosität wird gemäß der Gleichung 2.12 berechnet. Sie gibt Auskunft über den Porenvolumenanteil in einer Pelletflocke. Wie bereits anhand der REM-Aufnahmen erörtert wurde, ist das große Porenvolumen auf die gleichmäßig verteilten Zwischenräume auf Ebene der Primärteilchen zurückzuführen.

Die Porositäten für die betrachteten Versuchsreihen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die REM-Flächenporosität befindet sich in der gleichen Größenordnung zu den durch die Sedimentation ermittelten Porositäten.

Tabelle 5.2: Abhängigkeit der Porosität der Pelletflocken von Drehzahl und Flockungsmittel nach (Gl. 2.12)

	20	30	40	50	60	U/min
C-498	77,6	75,4	75,8	77,9	78,1	%
Z-7692	77,1	76,9	79,6	80,5	80,3	%
Z-7692^a	66	67	-	-	-	%

^aREM-Flächenporosität

5.2 Pelletflocken mit Himbeerstruktur

Die Postulierung einer erweiterten Modellvorstellung (Himbeerstruktur) in Bezug auf das ursprüngliche Modell nach YUSA (Zwiebelstruktur) resultiert aus den abgeleiteten Schlussfolgerungen der Literaturstudie zur Pelletierungsflockung. Diese Schlussfolgerungen beruhen auf der Tatsache, dass die Suspension und das Flockungsmittel gleichzeitig im optimalen Verhältnis vermengt werden, wie es in der Literatur vornehmlich beschrieben wird. Das Prinzip dieser Prozessführung wird für die diskontinuierliche Betriebsweise adaptiert und die erhaltenen Agglomerate weisen von der Zwiebelstruktur abweichende Eigenschaften auf.

Die Pelletflocken entstanden ebenfalls im Drehrohrreaktor unter Verwendung der zuvor eingesetzten Flockungsmittel. Es wurde mit einer 1%er Kaolinsuspension gearbeitet. Die Auswahl der Flockungsmittelkonzentration von $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$ erfolgte anhand der Ergebnisse der Voruntersuchungen, die die vollständige Destabilisierung

des Feststoffs (verbunden mit vollständiger FM-Adsorption⁶), die Klarheit des Überstandswassers und einen stabilen Rollvorgang berücksichtigten (Tab. 5.3). Die Kaolinpartikel adsorbieren vollständig die Polymere im betrachteten Bereich (2 mg/g), ohne dass Rückstände im Wasser verbleiben. Das Maximum der Polymeradsorptionskapazität (Γ_{max}) für vergleichbare Polymere bei $\text{pH} = 7$ ist noch nicht erreicht [50]. BARAN und GREGORY ermittelten für Kaolin Γ_{max} von ca. 8 bis $16 \text{ mg/g}_{Feststoff}$ für hochmolekulare Polymere [10].

Die Versuchsdauer wurde mit 5 und 10 *min* festgelegt und orientierte sich an der beobachteten Zerstörung der Aggregate, die anhand der Verteilungen nachgewiesen wurde.

Tabelle 5.3: Auswahl der Flockungsmittelkonzentration aufgrund der visuellen Auswertung bei 20 U/min, 5 min

C-498	Pelletflocken	Rollvorgang	Wasser
1 kg_{FM}/t_{FS}	schnelles Ausflocken, Pelletflockenbildung	stabiler Rollvorgang	klar
2 kg_{FM}/t_{FS}	schnelles Ausflocken, Pelletflockenbildung	stabiler Rollvorgang	klar
4 kg_{FM}/t_{FS}	schnelles Ausflocken, wenig Pelletflocken	kein stabiler Rollvorgang	leicht trüb
6 kg_{FM}/t_{FS}	mäßiges Ausflocken, keine Pelletflocken	kein Rollvorgang	trüb
Z-7692	Pelletflocken	Rollvorgang	Wasser
1 kg_{FM}/t_{FS}	schnelles Ausflocken, Pelletflockenbildung	kein stabiler Rollvorgang	leicht trüb
2 kg_{FM}/t_{FS}	schnelles Ausflocken, Pelletflockenbildung	stabiler Rollvorgang	klar
4 kg_{FM}/t_{FS}	schnelles Ausflocken, wenig Pelletflocken	kein stabiler Rollvorgang	trüb

5.2.1 Wachstum - Pelletflockengrößenverteilung

Als Maß des Wachstumsverhaltens der untersuchten Pelletflocken wird die Pelletgrößenverteilung nach Beendigung des Versuches herangezogen. Der Vergleich der relevanten Kurvenabschnitte der Verteilung liefert Aufschlüsse über den Einfluss

⁶Das Überstandswasser wurde mittels des Particle Charge Detector-Gerätes auf die Flockungsmittelrückstände untersucht. Bei negativen Spannungssignal waren keine kationischen Polymere in der Lösung vorhanden.

der Pelletierzeit und Drehzahl auf die Pelletflockenpopulation. Da der Drehrohrreaktor aufgrund seiner Konstruktion für die Wachstumsuntersuchungen ungeeignet war, konnte dieser Aspekt hier nur ansatzweise behandelt werden. Ausgewählte Kurvenverläufe sind den Abbildungen 5.15 und 5.16 zu entnehmen.

Einfluss der Drehzahl

Der Drehrohrreaktor produziert die Pelletflocken in einem sehr breiten Spektrum ungleichmäßig, verteilt über die Reaktorlänge bei jeder Drehzahl. Die größten Aggregate entstehen im Verbindungsbereich des Rohrmantels und der Stirnwände und die kleinsten in der Mitte des Reaktors.

Die Abbildung 5.15 stellt die Verteilungen der Pelletflocken nach 5 min Pelletierzeit bei 20, 30 und 40 U/min dar. Daraus ist zu entnehmen, dass kleinere Pelletflocken in großer Anzahl vorhanden sind, ihr Volumenanteil jedoch dabei gering ist. Die wenigen großen Pelletflocken nehmen dagegen den größten Massenanteil ein. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in den Medianwerten der Anzahl- und der Volumenverteilung der gleichen Probe wieder (Tab.5.4). Beispielsweise machen Pelletflocken ab einem Durchmesser von 2,8 mm ca. 3,5% in der Anzahlverteilung und ca. 62% in der Volumenverteilung aus.

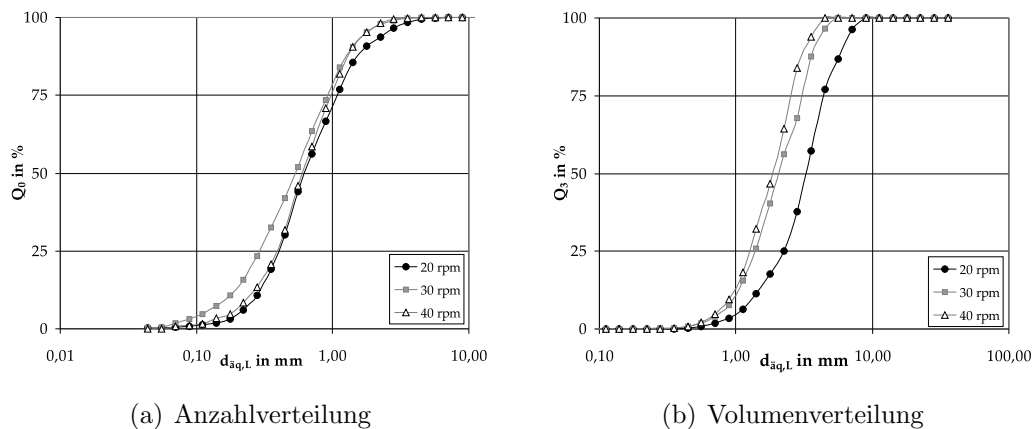


Abbildung 5.15: Verteilung der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl nach 5 min; Z-7692

Die Steigerung der Drehzahl verursacht die Verschiebung der Verteilungen hin zu kleineren Durchmessern. Die zunehmende Beanspruchung hemmt die Ausbildung größerer Aggregate und verursacht zudem ihre kontinuierliche Zerstörung. Am Ende der Pelletierzeit liegt relativ viel Feinanteil vor. Aufgrund des sehr breiten Spektrums und der Notwendigkeit der Erfassung der größten Pelletflocken ist es nicht möglich, mittels der eingestellten Mikroskopauflösung den Feinanteil mitzuerfassen. Ähnliche Probleme mit der Bestimmung der Massenanteile der kleinsten Pelletflocken traten

auch bei BÄHR auf [9]. Ab der Drehzahl 50 U/min war die Zerstörung so fortgeschritten, dass neben wenigen erkennbaren Pelletflocken nur kleine Flocken und Abrieb vorlagen.

Einfluss der Pelletierzeit

Der Einfluss der Pelletierzeit auf die Pelletflockenpopulation ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Aggregate erfahren stärkere Beanspruchung durch die verlängerte Rotation, wodurch sie sukzessiv kleiner werden. Dies wird teilweise auf die Verdichtungseffekte zurückgeführt und resultiert in einer Dichtesteigerung vergleichbarer Pelletflocken (Abb. 5.20). Weiterer Effekt ist der Bruch, sichtbar durch der Zunahme der kleineren Pelletflocken in der Anzahlverteilung (Abb. 5.16).

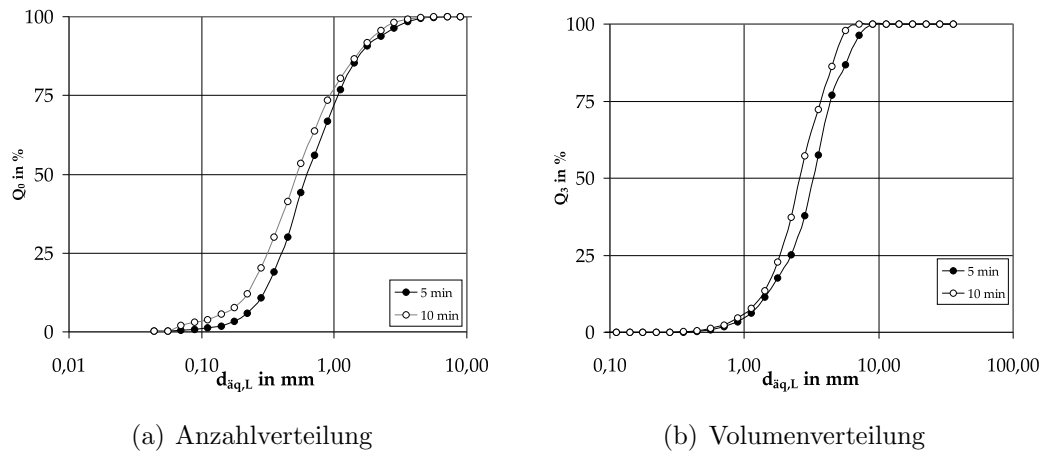


Abbildung 5.16: Verteilung der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Pelletierzeit bei 20 U/min ; Z-7692

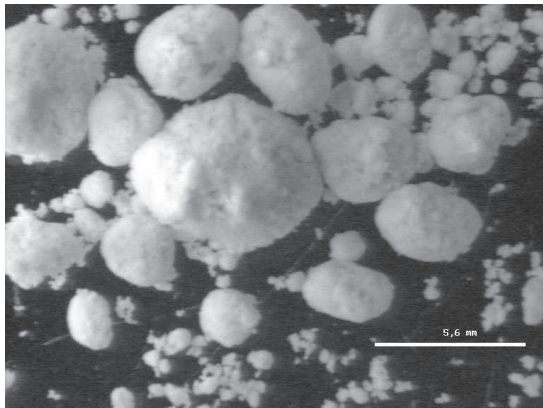
Tabelle 5.4: Merkmale der Anzahl- und Volumenverteilung der Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus dem Drehrohrreaktor; Z-7692

<i>Pelletierzeit</i>	5			10	<i>min</i>
<i>Drehzahl</i>	20	30	40	20	U/min
$Q_{0,10} / Q_{3,10}$	0,27 / 1,33	0,17 / 0,96	0,24 / 1,23	0,2 / 1,23	<i>mm</i>
$Q_{0,50} / Q_{3,50}$	0,63 / 3,28	0,54 / 2,1	0,61 / 1,78	0,53 / 2,6	<i>mm</i>
$Q_{0,90} / Q_{3,90}$	1,73 / 5,99	1,39 / 3,73	1,4 / 3,68	1,66 / 4,8	<i>mm</i>
<i>Rundheit</i>	$1,32 \pm 0,22$	$1,31 \pm 0,24$	$1,32 \pm 0,21$	$1,41 \pm 0,28$	-

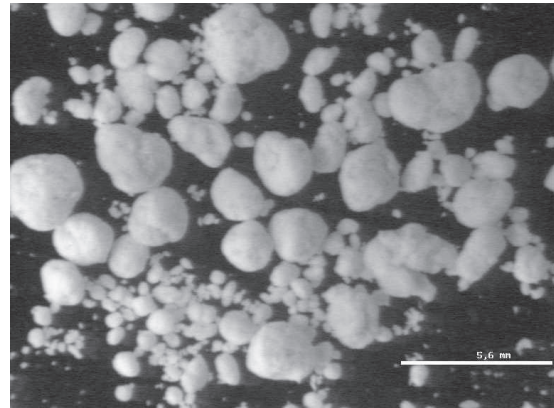
5.2.2 Struktureigenschaften

Die ersten pelletartigen Strukturen waren je nach Eintritt des Rollvorganges nach etwa 1 bis 2 *min* erkennbar. Innerhalb der nächsten Minuten kam es zur eindeuti-

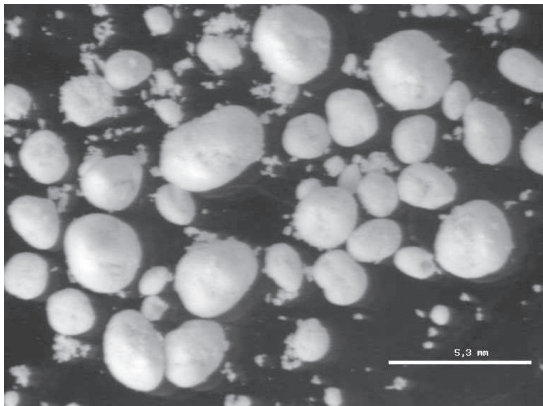
gen Differenzierung der Aggregate, die zunehmend eine runde Gestalt annahmen. Während des Rollvorganges kam es zur Abtrennung von Aggregatteilen, die nicht fest in die sich bildenden Pelletflocken eingeschlossen waren. Wenn das Gewicht und die Abmessungen dieser Abbruchstückchen ausreichend waren, entstanden kleine Pelletflocken. Bei zu geringer Masse verblieben diese in Form der feinen Flocken. In der Abbildung 5.17 lassen sich die Pelletflocken erkennen, die den Rollvorgang erfolgreich überstanden haben. Die in den Zwischenräumen befindlichen unregelmäßigen Aggregate weisen Abmessungen deutlich kleiner als die Pelletflocken auf. Diese Erscheinung relativiert sich mit steigender Drehzahl, da die typischen Pelletflocken generell kleiner werden. An dieser Stelle wird auf einige Oberflächenmerkmale hin-



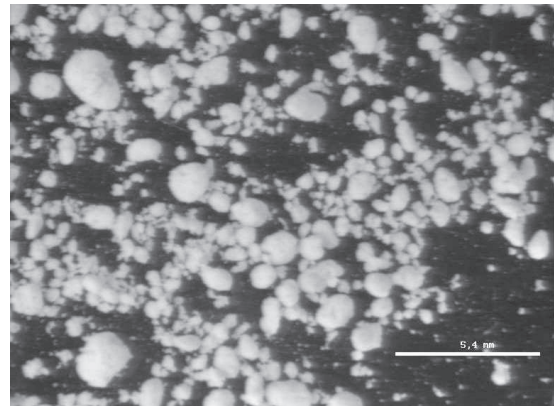
(a) 20 U/min, 5 min



(b) 30 U/min, 5 min



(c) 20 U/min, 10 min



(d) 40 U/min, 5 min

Abbildung 5.17: Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus Drehrohrreaktor in Abhängigkeit von der Drehzahl und Pelletierzeit; Z-7692

gewissen, die für die Prozessbedingungen charakteristisch sind. Beim Vergleich der Pelletflocken nach 5 und 10 min bei 20 U/min ist die Veränderung der Oberfläche auffällig. Im ersten Fall ist die Oberfläche noch nicht optimal strukturiert. Einige Subelemente (Makroflocken) sind deutlich sichtbar und die Oberfläche wirkt rau.

Nach 10 *min* kommt es zur Einebenung der Außenstruktur durch Verdichtung bzw. durch Abrieb der abstehenden Fragmente. Die Glättung der Oberfläche ist auch von der Drehzahl beeinflusst. Hier spielt die Intensität der Roll- und Kollisionsvorgänge entscheidende Rolle. Die Rundheitswerte der Pelletflocken oszillieren nach Beendigung des Prozesses um den Wert 1,3 für die Pelletflocken nach 5 *min* und um 1,4 für die Aggregate nach 10 *min* (Tab. 5.4).

Innere Morphologie

Der Mulitflockenaufbau, der sich bereits von der äußeren Morphologie abgezeichnet, wird auch im inneren Aufbau vorgefunden. Mit der Schnitttechnik der im Harz fixierten Pelletflocken, konnte die himbeerartige Struktur nachgewiesen werden. Unter dem Lichtmikroskop (Abb. 5.18) lassen sich im untersuchten Objekt die Bausteine der letzten Aggregationsstufe, so genannte Makrocluster, abgrenzen. Wie sich in weiterführenden Untersuchungen herausstellte, ist die optisch erkennbare Himbeerstruktur ein Zwischenstadium des noch nicht abgeschlossenen Strukturierungsprozesses.

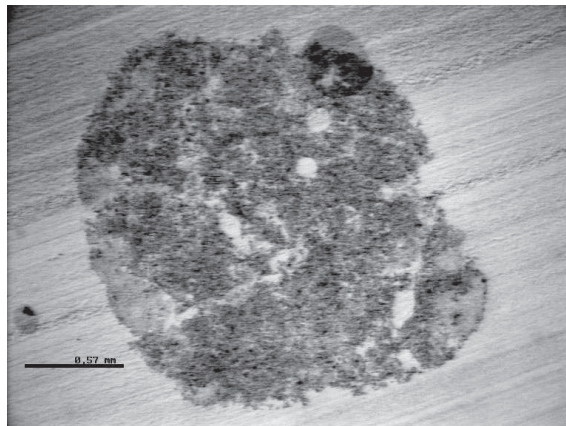


Abbildung 5.18: Schnitt durch eine Pelletflocke mit Himbeerstruktur aus dem Drehrohrreaktor; C-498, 30 U/*min*

Die Charakterisierung der Pelletflocken auf Basis der fraktalen Dimension (Gl. 3.3) ergänzt die Aussagen über die innere Struktur. Nach dem Auftragen der Pelletflockenmassen über dem flächenäquivalenten Durchmesser aller Aggregate aus der Messreihe im doppeltlogarithmischen Maßstab, lassen sich die Strukturkennzahlen ermitteln (Tab. 5.5). Eine graphische Darstellung dieser Vorgehensweise für zwei ausgewählte Messreihen zeigt Abbildung 5.19. Die ermittelten Werte befinden sich im oberen Bereich der maximalen fraktalen Dimension von 3. Bei den erzielten Größen der Pelletflocken lassen diese Werte auf eine relativ kompakte Struktur am Ende des Prozesses schließen. Die Abweichungen vom maximalen Wert können durch die Lockerung der Makroclusteranordnung mit gleichzeitiger Abnahme der Dichte

Tabelle 5.5: Fraktale Dimension der Pelletflocken (d_f) mit Himbeerstruktur aus dem Drehrohrreaktor

	20	30	40	50	60	U/min
C-498	2,73	2,82	2,86	2,75	2,63	$2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$
Z-7692	2,71	2,77	2,79	2,70	-	$2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$

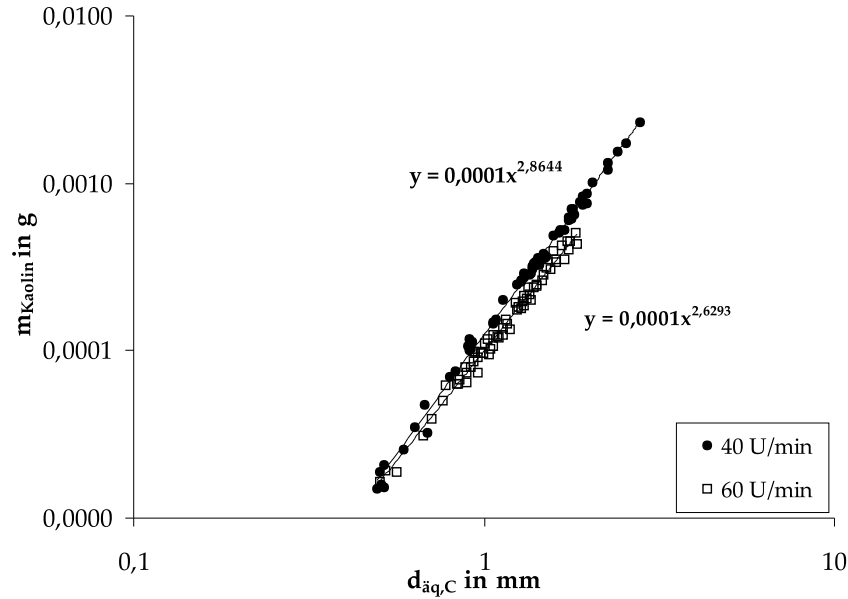


Abbildung 5.19: Abhängigkeit des Durchmessers der Pelletflocken von der Kaolinfeststoffmasse; C-498, $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$, 10 min. Die fraktale Dimension ergibt sich aus der Steigung der extrapolierten Potenzfunktionen.

(Abb. 5.22) mit steigendem Durchmesser erklärt werden. Die höchsten Werte der fraktalen Dimension stimmen in etwa mit den dichtesten Pelletflocken (Abb. 5.20 und Abb. 5.21) aus dem mittleren Bereich der Drehzahlen überein. Im Vergleich zu Pelletflocken mit Zwiebelstruktur ist jedoch die Verminderung der Strukturqualität bezüglich der Kompaktheit erkennbar.

5.2.3 Prozessrelevante Kennwerte

Dichte

Die Dichten der Pelletflocken mit Himbeerstruktur wurden ebenfalls über die Sedimentationsanalyse ermittelt. Da die Größenverteilungen der gewonnenen Aggregate relativ breit sind, werden die Dichten mit entsprechenden Pelletflockenabmessungen gegenübergestellt, um zusätzliche Erkenntnisse über den strukturellen Aufbau

in Verbindung mit den Prozessbedingungen abzuleiten.

Die Abbildungen 5.20 und 5.21 beinhalten die Dichten aus Versuchsreihen bei unterschiedlichen Drehzahlen und Flockungsmitteln.

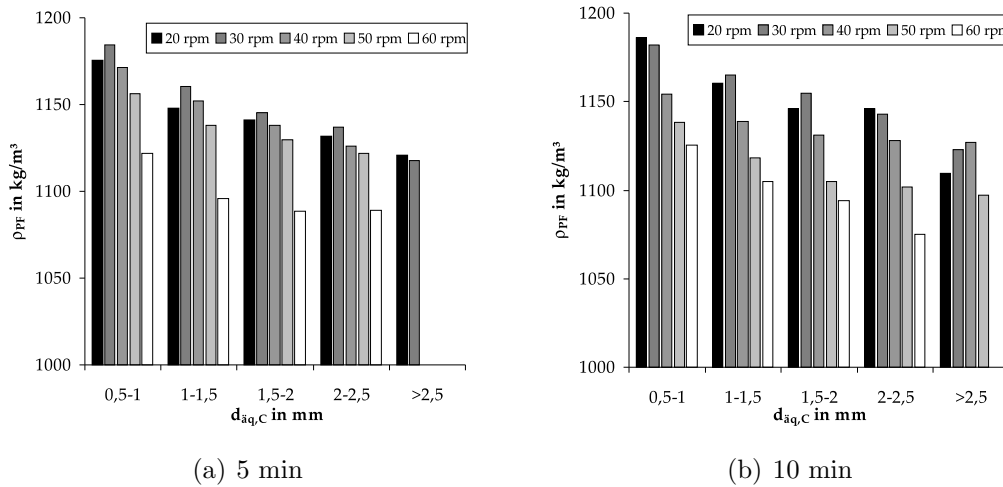


Abbildung 5.20: Entwicklung der Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl und Pelletierzeit; C-498, 2 kg_{FM}/t_{FS}

Aufgrund der Ergebnisse lassen sich folgende Aussagen treffen: Generell sinkt die Dichte mit steigendem Durchmesser der Pelletflocke und der Drehzahl, wobei sich die Drehzahl von 30 U/min als ein Optimum abzeichnet. Die Verlängerung der Beanspruchung zieht einen zusätzlichen Verdichtungseffekt mit sich, ändert aber nicht die Tendenz der Dichteänderung. Dieses Verhalten erinnert an die klassischen Flocken, bei denen ähnliche Dichte-Größe-Abhängigkeiten zu verzeichnen sind. Der Dichteabfall der Pelletflocken lässt sich auf die zu lockeren Abstände zwischen den fraktalen Makroclustern zurückführen. Je größer die Pelletflocke wird, desto ineffektiver wird eine dichtere Umordnung der Subelemente während der mechanischen Synärese. Theoretisch könnte die Pelletierungszeit weiter verlängert werden, dagegen sprechen jedoch die Pelletiereigenschaften des Drehrohrreaktors, die eine fortlaufende Zerstörung der Pelletflocken und den Verbleib immer weniger intakter Pelletflocken bewirken.

Der Vergleich der Dichten im Hinblick auf die hergestellten Pelletflocken erlaubt die Feststellung, dass ähnlich wie im Fall der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur FM C-498 zu einer dichteren Aggregatstruktur führt als FM Z-7692. Eine Gegenüberstellung der Daten in der Abbildung 5.22 zeigt den Sachverhalt. Für diese Versuchsreihe (20 U/min , 5 min) ist die effektive Dichte (Gl. 3.9) um etwa 10% höher. Hier wird ebenfalls der Einfluss der höheren Ladungsdichte auf die Partikelanreicherung in der

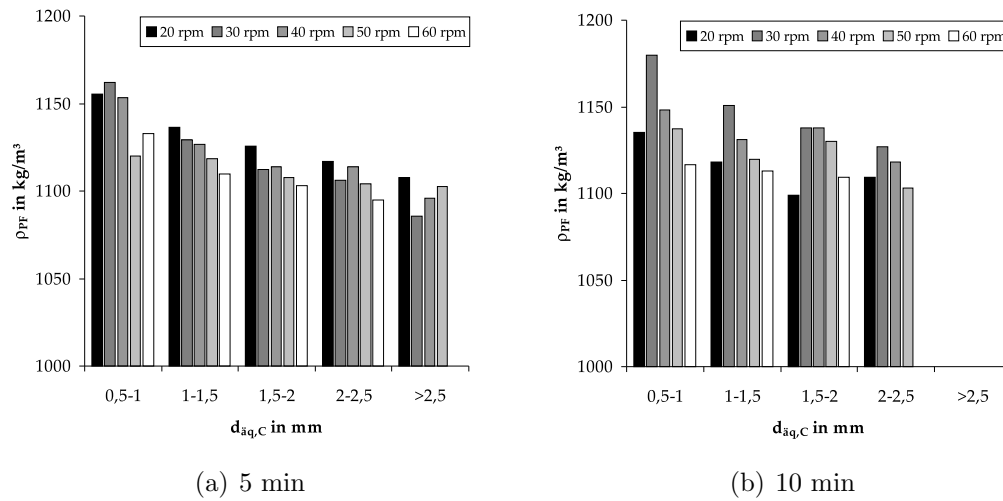


Abbildung 5.21: Entwicklung der Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl und Pelletierzeit; Z-7692, 2 kg_{FM}/t_{FS}

Struktur vermutet, was sich im Anstieg der Dichte in vergleichbaren Größenklassen äußert.

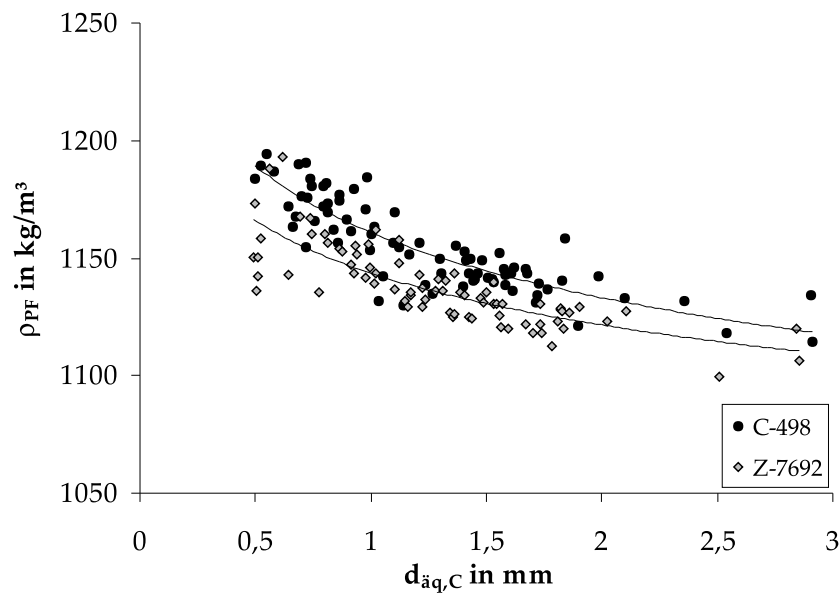


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der Dichte vom Flockungsmittel nach 5 min

Porosität

Die Porositätswerte, die den Dichten entsprechen, belaufen sich auf 88 bis 93% und liegen deutlich höher als die Porositäten der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur.

5.3 Vergleich der postulierten Strukturmodelle

Die Abschnitte 5.1 und 5.2 befassen sich mit der Umsetzung und der Verifizierung der Modellvorstellungen, die sich aus der ursprünglichen Definition der Pelletierungsflockung nach YUSA ergeben. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf das Parallelmodell, in dem die Aggregatbildung analog zur Flockung erfolgt.

Die Definition des Parallelsystems beinhaltet zwei Voraussetzungen: Erstens das gleichzeitige Ablaufen der Flockung und der mechanischen Synärese, zweitens das Schichtenwachstum der Pelletflocke, wobei die zweite Bedingung aus der ersten hervorgeht. Um diesen Sachverhalt zu verifizieren, fand ein Drehrohrreaktor Verwendung. Seine Konstruktion entspricht der Ausführung, anhand welcher die theoretischen Grundlagen des Prozesses aufgestellt wurden.

Im ersten Versuchsteil wurde eine Methodik ausgearbeitet, die tatsächlich die Umsetzung des theoretischen Modells von YUSAs *onion-like structure* ermöglicht. Hierbei musste eine veränderte Prozessführung durch abwechselnde Zugabe der Suspension und des Flockungsmittels angewendet werden, um das schichtartige Wachstum auf speziell präparierten Keimen zu realisieren (Abb. 5.7). Als Resultat entstanden Pelletflocken mit hervorragenden Struktureigenschaften (s. Abschnitt 5.1.3).

Die Prozessführung, die am häufigsten im verfügbaren Schrifttum zur Pelletierungsflockung beschrieben wird, zeichnet sich durch die Mischung der Reaktionskomponenten im optimalen Verhältnis aus. Wie die Beobachtungen ergaben, kam es in einem solchen Fall zur stufenweisen Aggregation, in der sich Partikel-Cluster und Cluster-Cluster verschiedener Abmessungen verbinden (Abb. 5.18). Gleichzeitig wird die mechanische Synärese ausgeübt, die zur Formgebung beiträgt.

Die Differenzen im strukturellen Aufbau führten zur Postulierung der These, dass das Sicherstellen der ersten Voraussetzung nicht zwangsläufig zu einer Zwiebelstruktur führt. Vielmehr kann auch eine ungeordnete Innenstruktur, vergleichbar einer Himbeerstruktur entstehen. In beiden Strukturmodellen laufen die Flockung und die mechanische Synärese parallel ab aber über das Pelletflockenwachstum und letztendlich über die Struktur entscheidet die Prozessführung. Angesichts dieser Erkenntnisse kann behauptet werden, dass in den Ausführungen (s. Abschnitt 2.5) die Pelletflocken durch das Zusammenballen kleinerer Flockenstrukturen entstehen, obwohl die Autoren das Schalenwachstum annehmen.

Am Ende des Pelletierungsprozesses liegen Aggregate vor, die sich hinsichtlich der äußeren Form nicht bedeutend voneinander unterscheiden.

Die größten Unterschiede sind in den inneren Struktureigenschaften zu finden. In der Tabelle 5.6 sind die wichtigsten Merkmale beider Modelle gegenübergestellt.

Tabelle 5.6: Vergleich zwischen postulierten Strukturmodellen

Eigenschaft	Zwiebelstruktur	Himbeerstruktur
Prozessführung	Portionierung der Reaktionskomponenten	Vermischung der Reaktionskomponenten im optimalen Verhältnis
Wachstum/Bildungszeit	bis 500 min (C-498, 20 U/min)	5 bis 10 min
Kontrollaufwand	sehr hoch	niedrig
Dichte in kg/m^3	1300 - 1380	1100 - 1180
Porosität in %	75 - 80	93 - 88
TS-Gehalt in %	38 - 46	15 - 25
fraktale Dimension	3 Wachstum oberflächengesteuert, unabhängig vom Radius	2,6 bis 2,8 Struktur lockert sich mit steigendem Durchmesser,

Die Schichtanlagerung führt zur Aggregatbildung mit der wahrscheinlich größten Packungsdichte der Flockenstrukturen mit der vergleichbaren Größe, die in der Flüssigkeit erzielbar ist und die fast dem Trockensubstanzgehalt der geflockten Kaolinsuspension nach der Vakuumentwässerung nahe kommt [12]. Dem hervorragenden Ergebnis steht jedoch ein nicht vertretbarer Prozessaufwand entgegen, der das Flockenwachstum durch reine Einzelpartikelschichtanlagerung zu langsam macht. Zudem erwies sich als zusätzlicher Störfaktor die sekundäre Flockenbildung. Bei der gewählten Herstellungsmethodik wurden die sekundären Flocken infolge der Portionierung automatisch entfernt. Diese Erscheinung belegt, dass sogar während der sehr kontrollierten Strukturbildung die Stochastik des Flockungsprozesses eine Rolle spielt.

Eine typische Pelletierungsflockung verursacht die Aggregatbildung durch zufälliges Zusammenlagern der Flockenstrukturen unterschiedlicher Abmessungen und gleichzeitige Formgebung durch mechanische Synärese. Dabei können Pelletflocken mit vorteilhaften Eigenschaften im Vergleich zu klassischen Flocken innerhalb eines akzeptablen Zeitraumes hergestellt werden.

Durch die Kenntnis der Grenzen des Zwiebelschalen-Modells ist das Optimierungspotential beim Himbeermodell sichtbar. Das Problem der vorzeitigen Strukturzerstörung, bevor der maximale Verdichtungsgrad und die Stabilität erreicht werden, lässt sich offenbar auf die Konstruktion und Arbeitsweise des Drehrohrreaktors⁷ zurückführen. Nachdem die postulierten Strukturmodelle nachgewiesen wurden, konzentrierten sich weitere Untersuchungen daher auf die Verbesserung der Reaktor-

⁷BÄHR [9] weist in ihrer Arbeit z. B. auf die instabile Betriebsweise (keine Rollbewegung) und Klassierungseffekte im Drehrohrreaktor hin.

gestaltung und der Optimierung der Prozessparameter, um die Vorteile der beiden Modelle zu kombinieren.

6. Pelletierungsflockung im Kegelreaktor

Die Grundlage der weiterführenden Arbeiten auf dem Gebiet der Pelletierungsflockung bilden die Erkenntnisse aus dem vorherigen Kapitel. Dort wurden sowohl die Vorteile der pelletartigen Flocken hinsichtlich der Flockenparameter als auch die Hindernisse bei deren Herstellung erörtert. Die Aufgabe bestand nun in der Konzipierung einer Reaktorgeometrie, die ein gewisses Verbesserungspotenzial in Bezug auf die erkannten Prozessprobleme verspricht und zudem einen Ansatz für eine praktische Ausführung darstellt. Als Ergebnis der konstruktiven Überlegungen entstand ein Kegelreaktor, der bereits im Abschnitt 3.2.1.2 vorgestellt und im Abschnitt 4.2 strömungstechnisch untersucht wurde.

Das Verbesserungspotenzial wurde in der Vereinigung der vorteilhaften Strukturkennwerte der Zwiebelstruktur mit den kurzen Prozesszeiten der Himbeerstruktur gesehen. Die Realisierung des reinen schichtartigen Wachstums wurde aufgrund des nicht vertretbaren Zeit- und Kontrollaufwandes verworfen.

Im ersten Teil des Kapitels erfolgt die Überprüfung des Verbesserungspotentials des Kegelreaktors erneut mit Hilfe der Kaolinsuspension und einem angepassten Flockungsmittel. Die dabei gewonnenen Ergebnisse lassen sich den Gesetzmäßigkeiten der Flockungs- und der Agglomerationstechnik teilweise zuordnen. Der zweite Teil ist den Untersuchungen zur Pelletierfähigkeit realer Schlammsysteme gewidmet.

6.1 Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus Kaolinsuspension

Die erfolgreiche Umsetzung der Pelletierungsflockung im Kegelreaktor erforderte die Abstimmung der Prozessparameter, wie Rührintensität, Prozesszeit, etc. Darunter fällt ebenfalls die Auswahl eines optimalen Flockungsmittels. Die Verwendung der Flockungsmittel C-498 und Z-7692 bei der Untersuchung der postulierten Strukturmodelle orientierte sich an den Aussagen der am Lehrstuhl durchgeführten Arbeiten zum Thema der Pelletierungsflockung [9, 81].

Im Rahmen einer erneuten Marktrecherche bezüglich der Eignung verschiedener Flockungsmittel für die Pelletierungsflockung wurde ein Flockungsmittel CF-2501 der

Fa. BASF für weitere experimentelle Arbeiten auf Basis folgender Kriterien ausgewählt:

- Dichte der Pelletflocken nach 10 min^1 und 30 min^2
- Trübung des Überstandswasser
- Entwässerungseigenschaften
- erfahrungsbasierte Einschätzung des Prozesses

Entsprechende Meßreihen, die die getroffene Flockungsmittelauswahl zwischen C-498, Z-7692 und CF-2501 belegen, befinden sich im Anhang (Tab. 3.2), (Abb. A.4), (Abb. A.5).

6.1.1 Wachstum

Das Wachstumsverhalten und folglich die Aggregatstruktur ergibt sich aus der Prozessführung. Die Prozessführung setzte die Vermischung der Suspension mit der optimalen Menge an Flockungsmittel voraus, wobei hier zwei Konzentrationen (1,5 und 2 kg_{FM}/t_{FS}) bei drei Drehzahlen (Tab. 4.1) untersucht wurden. Als Maß für den Wachstumsprozess gilt der Modalwert aus der Volumenverteilungskurve³ zu den entsprechenden Beprobungszeiten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 präsentiert.

Der Verlauf der Messpunkte lässt auf 3 Prozessphasen schließen: Wachstumsphase, Formungsphase und Zerstörungsphase.

In der ersten Wachstumsphase, die durch den steilen Anstieg in der Wachstumskurve gekennzeichnet ist, entstehen zuerst Flocken die sich zu Makroflocken schließen. Diese Phase ist durch starke Agglomerationseffekte geprägt, die dazu führen, dass sich bereits nach 1 min erste, noch relativ unförmige Pelletflocken bilden. Durch ihre Abmessungen und ihr Gewicht verbleiben sie vorwiegend in der Bodenzone und unterliegen einer Rollbewegung. Im weiteren Verlauf des Prozesses schließen sie die noch losen Flocken ein. Dies geschieht durch Adsorption kombiniert mit den Andockeffekten aufgrund der Oberflächenunregelmäßigkeiten der Pelletflocken. Nach ungefähr 3 min ist die Hauptwachstumsphase, die einem Koaleszenzmechanismus ähnelt, abgeschlossen und die weitere Pelletierung dient der finalen Formgebung und der Verfestigung der Struktur (Abb. 6.6). Diese kann bis zu 30 min andauern. Daran schließt sich die Zerstörungsphase an, die durch die zu hohe Mischintensität oder die zu lange Pelletierzeit (Abb. 6.2) determiniert wird.

¹entspricht der Pelletierzeit im Drehrohrreaktor

²übliche Pelletierzeit im Kegelreaktor

³Die Volumenverteilungen befinden sich im Anhang (Abb. A.6), (Abb. A.7), (Abb. A.8).

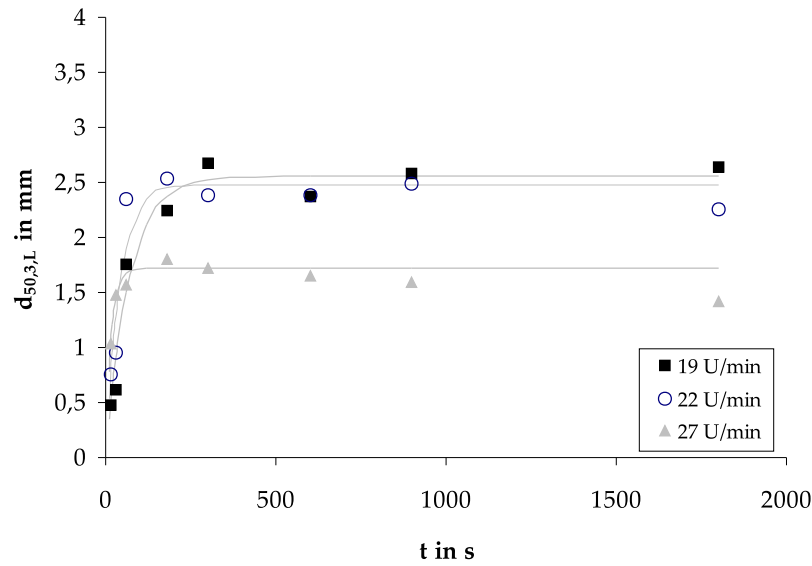
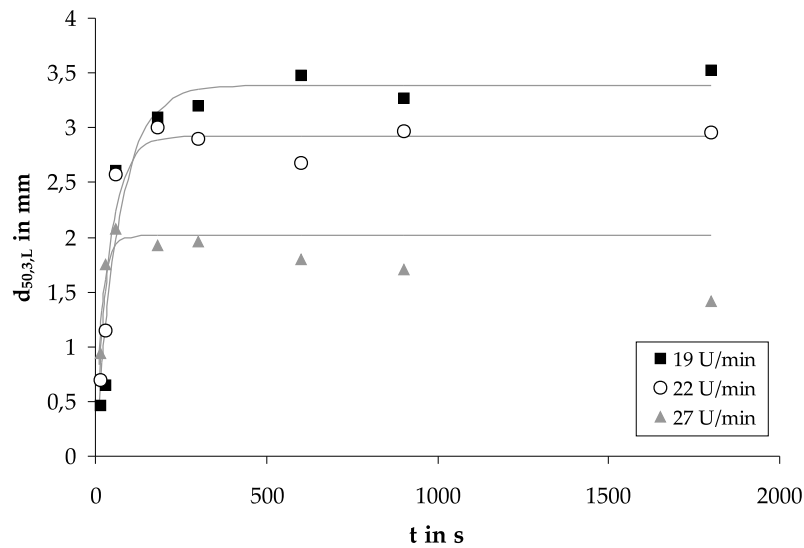
(a) 1,5 kg_{FM}/t_{FS}(b) 2 kg_{FM}/t_{FS}

Abbildung 6.1: Wachstum der Pelletflocken mit Himbeerstruktur mit überlagerten Funktionen nach Gl. 6.1; FM CF-2501

Die Variierung des Energieeintrages und der Flockungsmittelkonzentration beeinflusst die Dauer der jeweiligen Phasen. Die steigende Drehzahl verursacht die Abnahme der Aggregatabmessungen. Hingegen steigert die Erhöhung der Flockungsmittelkonzentration im Bereich der Adsorptionskapazität Γ von Kaolin die Festigkeit

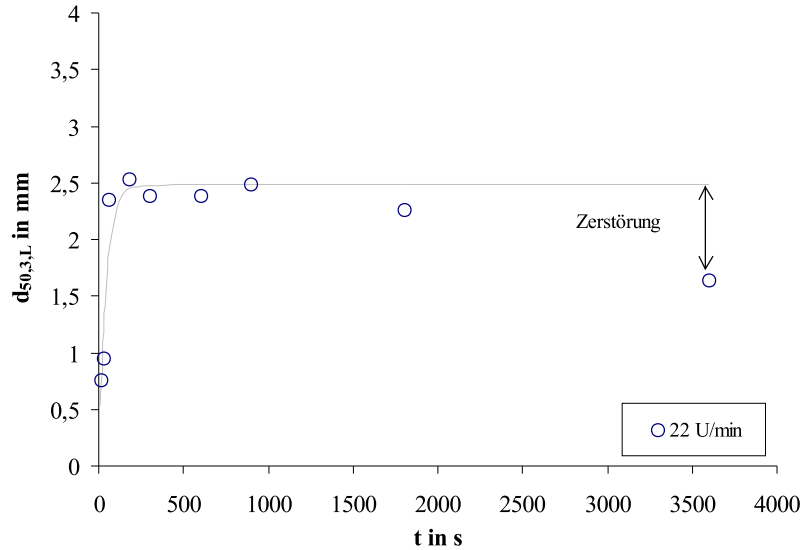


Abbildung 6.2: Einfluss der zu langen Pelletierzeit auf die Dimensionen der Pelletflocken; FM CF-2501, $1,5 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$

der Pelletflocken und führt zu größeren Aggregaten. Weiterhin lässt sich feststellen, dass die Drehzahl 27 U/min offensichtlich einen Grenzwert der Parametermatrix hinsichtlich der Mischintensität darstellt. Es bildeten sich vergleichbar kleine Pelletflocken.

Der Rückgang der Agglomeratgrößen wird auch durch die zu lange Pelletierzeit herbeigeführt (Abb. 6.2). Im Laufe der Beanspruchungszeit oder durch zu hohe Scherkräfte verlieren die Polymere ihre Bindungskräfte infolge der Fragmentierung [1, 16] oder durch die Änderung der Adsorptionslage [47]. Es kommt zum Ausreißen der (Mikro)Flocken von der Oberfläche oder zum Bruch.

Die beobachtete Größenabnahme ist das Resultat der Verdichtung und Zerstörung durch Bruch. Gegen Erosion sprechen die gemessenen Trübungswerte; $NTU_{30min} = 4,7$, $NTU_{60min} = 6,3$. Die Werte bedeuten, dass kein nennenswerter Anstieg der Partikelkonzentration im Überstandswasser erfolgt. Ausgehend von einer exemplarischen sphärischen Pelletflocke mit $d_{PF} = 2,5 \text{ mm}$ nach 15 min , die nach 60 min den Durchmesser von $d_{PF} = 1,5 \text{ mm}$ aufweist, lässt sich der Durchmesserrückgang auf die Verdichtung und den Bruch wie folgt aufteilen: In dieser Zeit sinkt die Porosität von 88 auf 86 % (Abb. 6.13) und der damit verbundene Durchmesser auf $2,37 \text{ mm}$. Die verbliebene Differenz in der Pelletflockengröße ist auf den Bruch zurückzuführen. Die eingeleiteten Bruchvorgänge lassen sich im Zusammenhang mit den Turbulenzen erklären. Die Theorie besagt, dass Partikel, Aggregate mit Größen $d \leq 12l_D$ den laminaren Schubspannungen τ ausgesetzt werden. Hingegen Flocken mit $d \geq 12l_D$ sind

vor allem turbulenten Druckspannungen unterworfen [98], die einen Aggregatzerfall verursachen.

Die Pelletflocken der betrachteten Meßreihe befinden sich im Einfluss des Dissipationsbereiches der Turbulenz ($d_{PF} \leq 1,44 \text{ mm}$) und mit $d_{PF} \geq 1,44 \text{ mm}$ der Makroturbulenzen, da der Trägheitsbereich laut den Ausführungen im Abschnitt 4.2.3 nicht existiert. Da die Turbulenzstrukturen mit $l_D = 0,12 \text{ mm}$ bei 22 U/min deutlich größer als die Kaolinpartikel sind, äußert sich ihre Wirkung durch Ausreißen ganzer Flockenfragmente von der Oberfläche oder Zerteilen einer Pelletflocke in mehrere kleine Pelletflocken.

Der Einfluss der Drehzahl (Energiedissipationsrate) auf die Pelletflocken lässt sich gemäß des aufgeführten Ansatzes aus der Flockungstechnik (Gl. 2.11) in Abbildung 6.3 demonstrieren. Die Steigungen der Kurven stimmen mit den Literaturangaben überein [28].

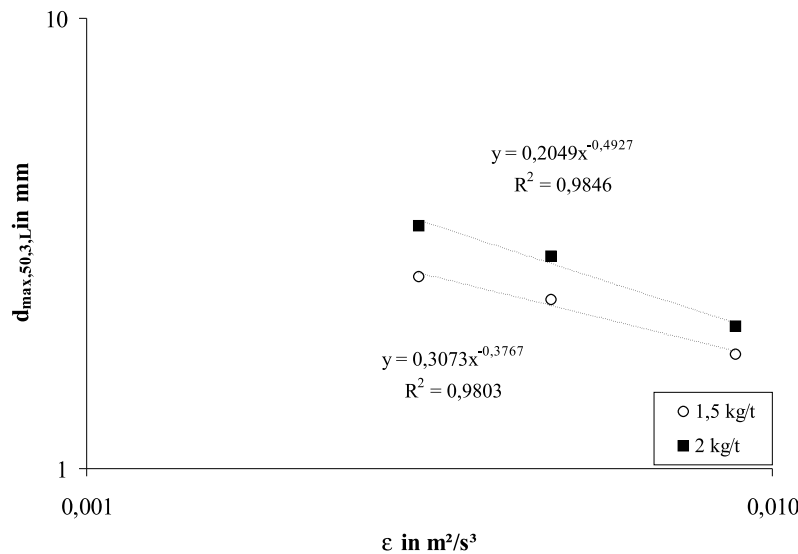


Abbildung 6.3: Einfluss der Dissipationsrate in Kombination mit der FM-Konzentration auf den Durchmesser der Pelletflocken. Die Korrelation basiert auf den maximalen $d_{50,3}$ -Werten für die jeweiligen Wachstumskurven.

Der Verlauf der Messpunkte (ohne Zerstörungsphase) in Abbildung 6.1 legt nahe, dass das Wachstum dem Modell des Sättigungswachstumverlaufes entspricht, das durch folgende prozessmodifizierte Funktion beschrieben wird:

$$\frac{dd_{PF}}{dt} = a \cdot \epsilon (d_{PF,\max} - d_{PF}) \quad (6.1)$$

Der Parameter d_{\max} kennzeichnet die asymptotische Endgröße, ϵ die Dissipationsrate und Wert a charakterisiert den Aggregationsprozess. Mit Hilfe der nichtlinearen

Regressionsanalyse wurden nach diesem Modell entsprechende Kurven den jeweiligen Messreihen überlagert (Tab. 6.1). Im Bereich der optimalen Drehzahlen (19-22 U/min) lässt sich das Modell trotz der Schwankungen der Messpunkte relativ genau anpassen, im Gegensatz zum a -Wert bei der Drehzahl 27 U/min . Die Trendlinien für Wachstumskurven für 27 U/min basieren auf den Messdaten bis zu 5 min . Sie wurde gezielt verlängert, um den Eintritt der Zerstörungsphase zu kennzeichnen.

Tabelle 6.1: Parameter a und $d_{PF,max}$ der Wachstumsgleichung 6.1

n in U/min		19	22	27
ε in m^2/s^3		0,00306	0,004757	0,00883
1,5 kg/t	$d_{PF,max}$	2,557	2,481	1,725
	a	4,7876	5,0767	6,8629
2 kg/t	$d_{PF,max}$	3,389	2,92	2,013
	a	4,7876	5,0767	6,1155

6.1.2 Struktureigenschaften

Die Kaolin-Pelletflocken aus dem Kegelreaktor wurden einer systematischen Untersuchung unterzogen, die die äußeren und die inneren Eigenschaften berücksichtigt.

Äußere Morphologie

Die Bilderserie in Abbildung 6.4 demonstriert den Bildungs- und Formgebungsprozess der Pelletflocken im Kegelreaktor. Die typische runde Form der Aggregate ist bereits nach 1 min erkennbar. Im weiteren Verlauf (ab 3 min) gewinnen die Pelletflocken unbedeutend an Größe hinzu (Abb. 6.1), ihre Oberfläche hingegen wird sichtlich glatter. Diese Glättung lässt sich trotz der starken Streuung der Werte anhand der Rundheit beobachten (Abb. 6.5). Dabei konnten keine Unterschiede aufgrund der FM-Konzentration festgestellt werden. Die Glättung und die Verformung sind die Folgen der mechanischen Synärese. Das Einschließen der kleineren Flocken in die Oberflächenlücken spielt ebenfalls eine Rolle im Formgebungsprozess.

In der Oberflächenmorphologie sind die Verbindungsstellen der Komponenten aus der letzten Aggregationsstufe nur innerhalb der ersten 10 min differenzierbar. Das korreliert gut mit der Umstrukturierung der inneren Morphologie (Abb. 6.8).

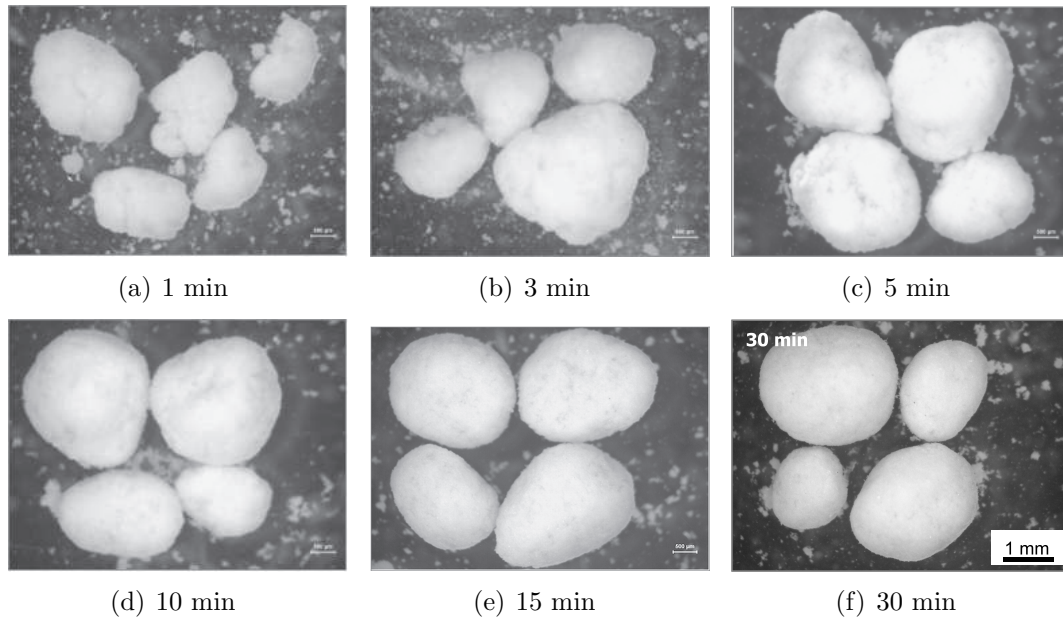


Abbildung 6.4: Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus dem Kegelreaktor in Abhängigkeit von der Pelletierzeit; FM CF-2501, $1,5 \text{ kg}_{\text{FM}}/t_{\text{FS}}$, 22 U/min

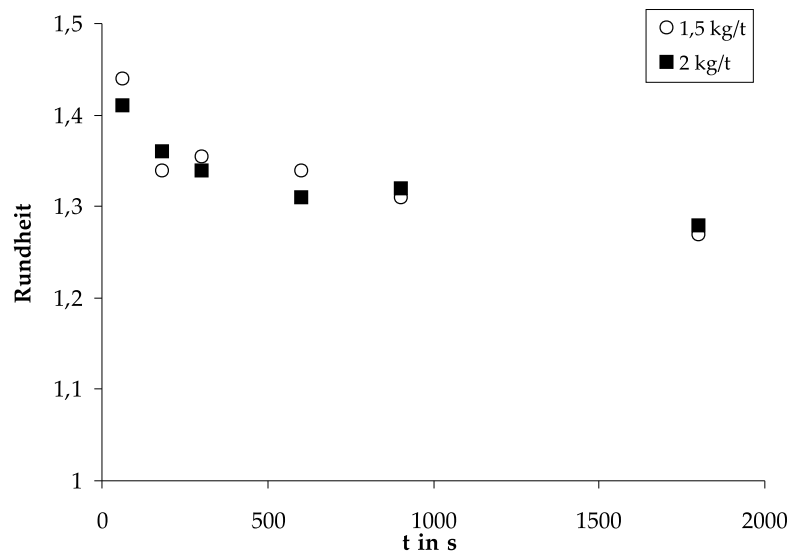


Abbildung 6.5: Rundheit in Abhängigkeit von der Pelletierzeit; FM CF2501, 22 U/min

Zusätzliche Erkenntnisse über die Oberflächenbeschaffenheit lassen sich aus dem Pelletflockenumfang in der Schnittebene zu festgelegten Zeitpunkten gewinnen. In Abbildung 6.6 sind repräsentative Konturlinien der Pelletflocken gegenübergestellt, die die Änderung der äußeren Grenzfläche darlegen. Als Maß für die Unregelmäßigkeit der Oberfläche wird das Verhältnis zwischen dem umfangäquivalenten und dem flächenäquivalenten Durchmesser für jeden untersuchten Schnitt gebildet (s. Abschnitt 3.3.2.2) (Abb. 6.7).

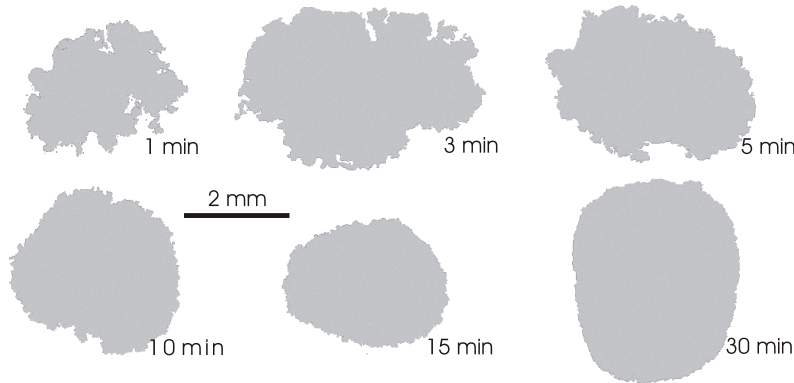


Abbildung 6.6: Konturlinien der Pelletflocken zu unterschiedlichen Pelletierzeiten

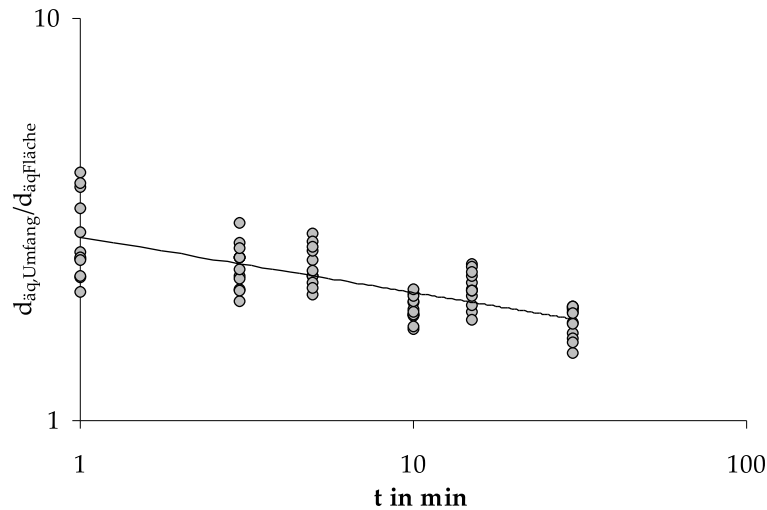


Abbildung 6.7: Verhältnis des umfangäquivalenten Durchmessers zu dem flächenäquivalenten Durchmesser

Die anfängliche Streuung der Werte bestätigt die großen Unterschiede in der äußeren Morphologie der Pelletflocken in den ersten Prozessminuten. Mit der Zeit werden die Aggregate immer runder. Infolge der Pelletierung verringerte sich die Oberfläche um

etwa 35 % nach 30 *min* im Vergleich zu 1 *min*, wenn als Berechnungsgrundlage die umfangsäquivalente Kugeloberfläche gilt.

Innere Morphologie

Mit den Visualisierungen der entsprechenden Aggregatscheiben auf der Makroebene konnten eindeutige Belege zum Wachstumsmodell der Himbeerstruktur gesammelt werden. Aus der Abbildung 6.8 ist der fortlaufende Umstrukturierungsvorgang der inneren Struktur zu entnehmen. In den anfänglichen Wachstumsstadien können die Subelemente der Himbeerstruktur klar auseinander gehalten werden. In diesem Zusammenhang bezieht sich der Begriff der Himbeerstruktur auf die Erfassung der Makroelemente, die eindeutig differenzierbar sind, wenn sich das komplette Aggregat in einem Mikroskop-Kamera-Bild befindet. Das Wachstumsmodell zeigt Analogien mit dem Cluster-Cluster-Aggregationsmodell aus der Flockungstechnik [13]. Hier detektierte Cluster besitzen die Abmessungen bis 1-2 *mm* und sind nur in der ersten Formgebungsphase zu verzeichnen. Am Ende der Pelletierungsflockung (15-30 *min*) liegen Aggregate vor, deren innerer Aufbau sehr homogen erscheint. Zu diesem Zeitpunkt ist auch die Verdichtung unter den gegebenen Bedingungen abgeschlossen. Eine weitere Energiezufuhr zerstört die Strukturen (Abb. 6.2).

Die sichtbaren, freien Zwischenräume stellen die Makroporosität dar, die unter anderem näher im Abschnitt 6.1.3.2 untersucht wird.

Für die Untersuchung der Mikrostruktur wurde wiederholt die REM-Technik verwendet. Die Aufnahmen in Abbildung 6.9 zeigen die zufällige Anordnung der Primärteilchen sowie die Existenz mehrerer Porenräume, die in ihrer Dimension der Mikroporosität entsprechen. Der in der Abbildung 6.9a sichtbare partikelfreie Bereich lässt aufgrund der Erkenntnisse zur Porosität (s. Abschnitt 6.1.3.2) darauf schließen, dass ein Teil einer Makropore zufällig erfasst wurde.

Der visuell wahrnehmbare Anstieg der Packungsdichte der Partikel entspricht der im Abschnitt 6.1.3.2 detailliert diskutierten Abnahme der (Flächen)Mikroporosität. Im Vergleich zu Abbildung 5.10 sind in der betrachteten Größenebene keine markanten strukturellen Unterschiede in der Himbeerstruktur auffällig.

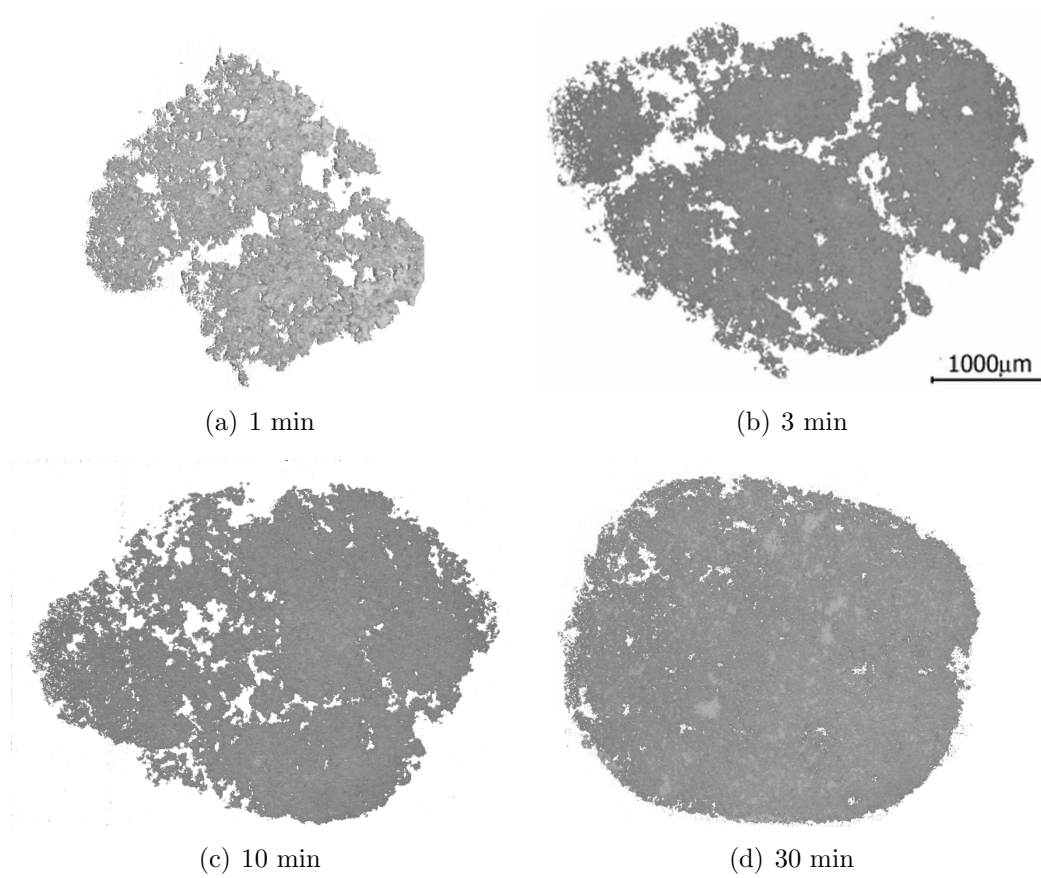


Abbildung 6.8: Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus dem Kegelreaktor in Abhängigkeit von der Pelletierzeit

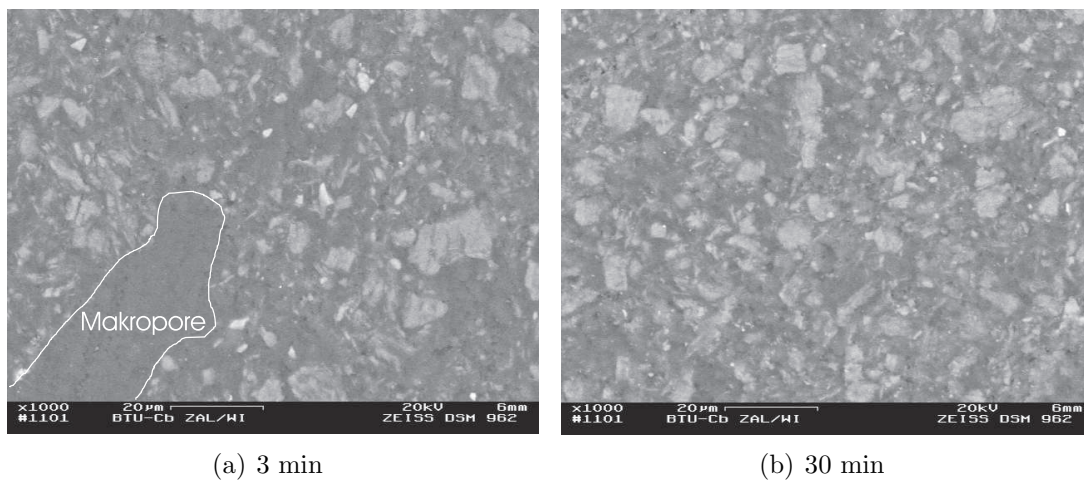


Abbildung 6.9: REM-Aufnahmen der Pelletflocken mit Himbeerstruktur; weiss - Partikel, grau bis schwarz - Poren

Fraktale Dimension

Der bereits angedeutete Verfestigungsprozess der Pelletflocken lässt sich anhand der Wertigkeit der fraktalen Dimension verfolgen. Eine graphische Darstellung verdeutlicht die prinzipielle Lage der Pelletflockenpopulation mit der zugehörigen Strukturzahl am Anfang und am Ende der Pelletierungsflockung. In Folge der Verdichtung steigt die fraktale Dimension d_f von 2,88 auf 3. Dies bedeutet eine konstante Dichte im gesamten Pelletflockenvolumen.

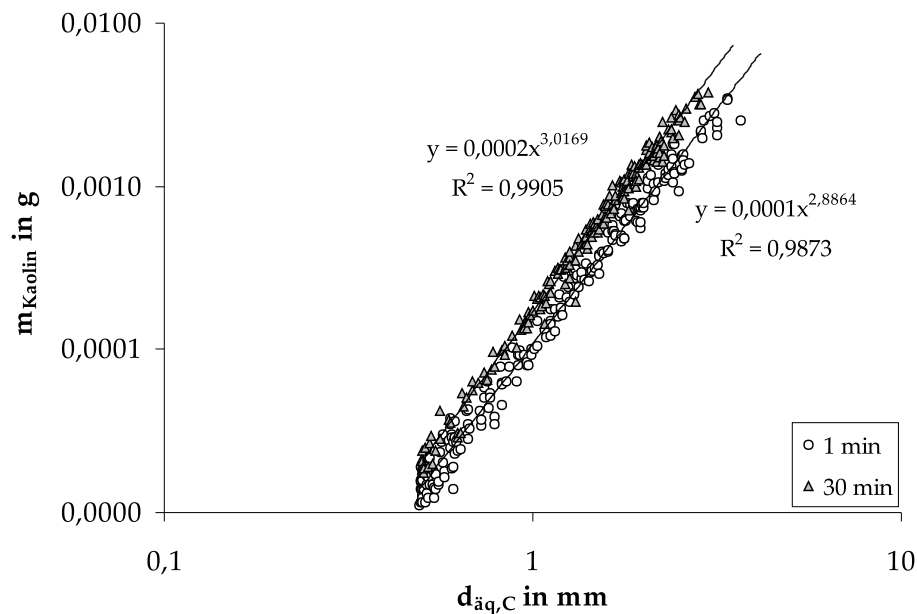


Abbildung 6.10: Bestimmung der fraktalen Dimension anhand der Abhängigkeit des Durchmessers der Pelletflocken von der Kaolinfeststoffmasse; FM CF-2501 1,5 kg_{FM}/t_{FS}, 22 U/min

6.1.3 Prozessrelevante Kennwerte

6.1.3.1 Dichte

Die Pelletierungsflockung zeichnet sich durch die Strukturkonsolidierung aus, die quantitativ anhand der Dichteänderung (bzw. Porositätsänderung) der Pelletflocken nachvollzogen werden kann. Die aus der Sedimentationsgeschwindigkeit ermittelten Dichten wurden für die jeweiligen Messreihen in Abhängigkeit von Größenklassen und der Pelletierzeit dargestellt. In der Abbildung 6.11 sind ausgewählte Ergebnisse exemplarisch dargestellt. Weitere Messreihen befinden sich im Anhang ((Abb. A.9) (Abb. A.10)).

Die Pelletflocken im Kegelreaktor unterliegen stark der Verdichtung. Diese wird durch die Pelletierzeit und den Energieeintrag gesteuert. Der Einfluss der FM-Kon-

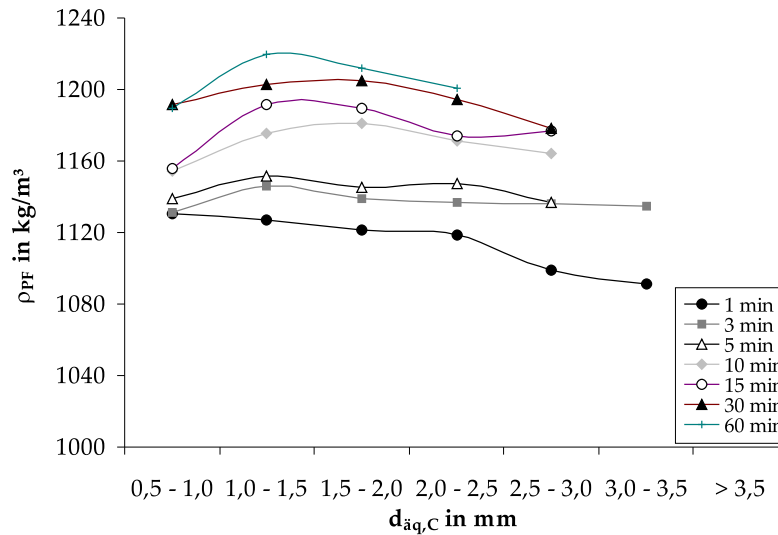
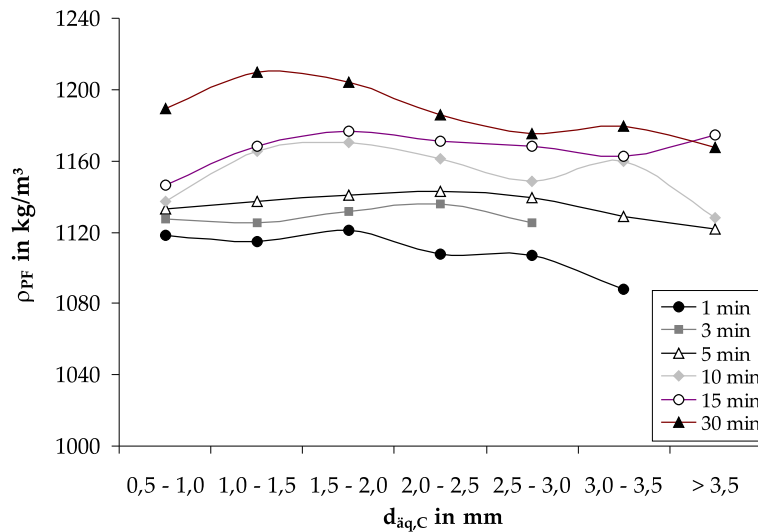
(a) 1,5 kg_{FM}/t_{FS}(b) 2 kg_{FM}/t_{FS}

Abbildung 6.11: Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Größenklasse und der Pelletierzeit bei 22 U/min; FM CF-2501

zentration auf die maximale Dichte ist nur bei geringer Drehzahl (19 U/min) relevant. Der höhere Energieeintrag überlagert den Einfluss der Flockungsmittel (22 und 27 U/min).

Die Dichten steigen mit der Pelletierzeit von etwa 1120 kg/m³ (1 min) bis auf etwa 1200 kg/m³ nach 30 min (22 und 27 U/min) (Abb. A.10) an. Für einzelne Messreihen wurde die Pelletierungsflockung aus bereits genannten Gründen bis zu

60 min durchgeführt (Abb. 6.11). Die nach dieser Beanspruchung unzersörten Pelletflocken zeigten Dichten bis zu 1220 kg/m^3 bei der Drehzahl von 22 U/min und $1,5 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$. Allerdings verursachte ein kleinerer Energieeintrag (19 U/min , $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$) keine Dichteveränderung nach 60 min im Vergleich zu 30 min (Abb. A.9). Ein bereits angesprochener Effekt der längeren Beanspruchung war die allmähliche Zerstörung der Pelletflocken größter Fraktionen (Abb. 6.2) (Abb. A.7).

Der Einfluss der Energiezufuhr ist vor allem bei der Gegenüberstellung der maximalen Dichten bei einer Drehzahl von 19 U/min zu 22 und 27 U/min sichtbar. Das Rühren bei 22 U/min verursacht einen signifikanten Anstieg der Dichte im Vergleich zu 19 U/min . Die Dichte von etwa 1200 kg/m^3 scheint dabei ein erreichbares Maximum an Dichte bei optimaler Rührintensität (22 U/min) für die Kaolinsuspension zu sein. Ein noch höherer Energieeintrag (27 U/min) zieht keine weitere Verfestigung, sondern die Zerstörung der Pelletflocken nach sich. Bei der Drehzahl 19 U/min kommt es zusätzlich zu Sedimentationserscheinungen der relativ schweren Kaolinaggregate.

Die Betrachtung der jeweiligen Pelletflockenpopulationen zu entsprechenden Zeitpunkten führt zu weiteren interessanten Schlussfolgerungen. Die Dichten der Pelletflocken sind relativ unabhängig von ihren Abmessungen. Im Gegensatz zu den Pelletflocken aus dem Drehrohrreaktor bleiben die Werte auf ungefähr gleichem Niveau. Die Ausnahme bildet nur die Dichteentwicklung nach 1 Minute. Es handelt sich in diesem Zeitrahmen um die Wachstumsphase, in der die Aggregate noch gewisse Ähnlichkeiten mit Flocken aufweisen.

6.1.3.2 Porosität

Gesamtporosität

Die aus der Sedimentationsanalyse gemäß Gl. 2.12 resultierende Porosität umfasst sämtliche Poren sowohl zwischen den Primärpartikeln als auch zwischen den Subelementen der Pelletflocken (Makro- und Mikrofloken). Umgekehrt zu der Dichtesteigerung mit der Pelletierzeit erfolgt eine Porositätsreduzierung mit analogen Aussagen. Das verzeichnete Dichtemaximum bei optimalen Prozessbedingungen (22 U/min , 30 min) von etwa 1200 kg/m^3 entspricht der Porosität von 87 %.

Nach dem Auftragen der jeweiligen Porositäten über die Zeit fällt auf, dass die Abnahme der Porosität exponentiell erfolgt. Diesen Sachverhalt stellt die Abbildung 6.12 dar, in der die Änderung der Porosität ε_P am Beispiel der Pelletflockenfraktion von $1,5$ bis 2 mm gezeigt wird.

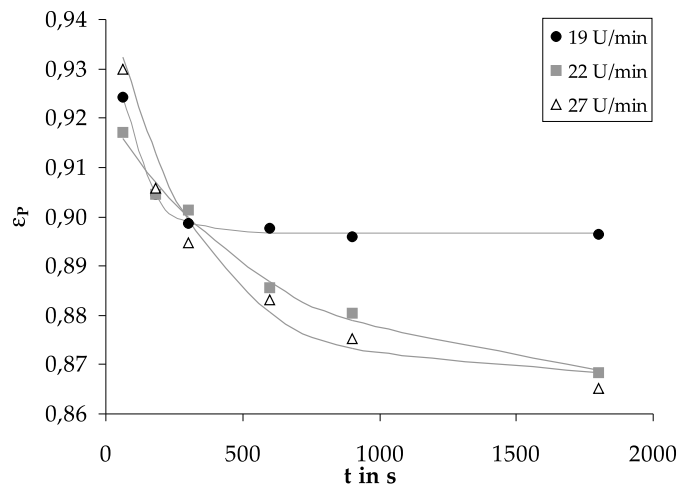
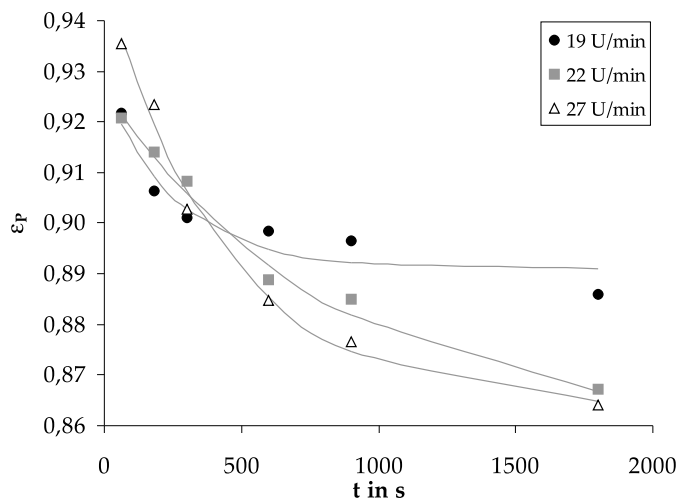
(a) 1,5 kg_{FM}/t_{FS}(b) 2 kg_{FM}/t_{FS}

Abbildung 6.12: Porosität der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl und der Pelletierzeit; FM CF-2501, Pelletflockenfraktion 1,5-2,0 mm

Die Funktion zur Beschreibung dieser Abnahme unter Berücksichtigung der Energiedissipationsrate lässt sich wie folgt formulieren:

$$\frac{d\varepsilon_P}{dt} = -k^* \cdot \varepsilon(\varepsilon_P - \varepsilon_{P,\min}) \quad (6.2)$$

Dabei bedeutet $\varepsilon_{P,\min}$ die minimale, prozessabhängige Porosität. Der Verdichtungskoeffizient k^* ist eine komplexe Funktion der Reaktorgeometrie, Partikeleigenschaften, FM-Konzentration, FM-Eigenschaften, sowie der Aggregatgröße. Mit Hilfe der nicht-linearen Regressionsanalyse konnten entsprechende Funktionsverläufe angepaßt wer-

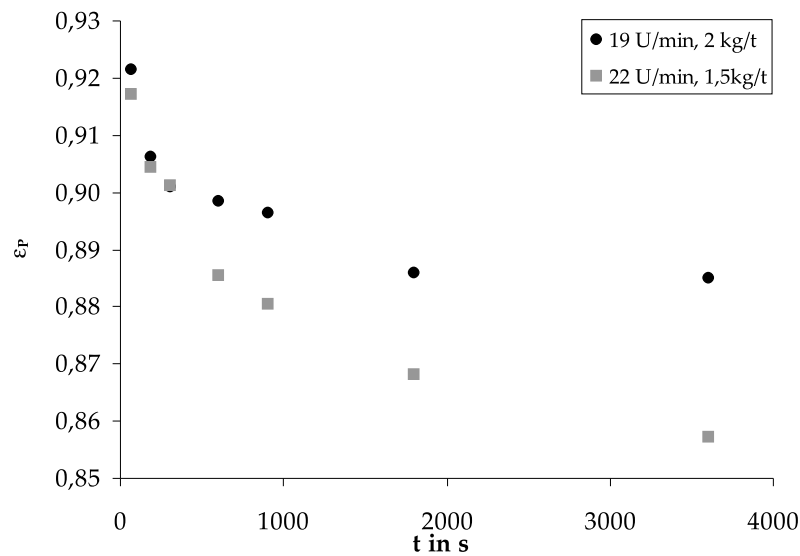


Abbildung 6.13: Porosität der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl und der Pelletierzeit bis 60 min; FM CF-2501, Pelletflockenfraktion 1,5-2,0 mm

den (durchgezogene Linien in Abb. 6.12). Die genaue Interpretation des k^* -Wertes bereitet Probleme aufgrund zu weniger und schwankender Datenpunkte in der ersten Phase.

Ähnliche Betrachtungsweise des Porositätsverlaufes wird in der Agglomerationstechnik von Schüttgütern verwendet [2, 59]. Die Autoren weisen mehrfach in ihren Arbeiten auf die Komplexität des k^* -Wertes hin, dessen Bedeutung teils widersprüchlich ist. Darüber hinaus kann nur die Aussage getroffen werden, dass die Reduzierung der Porosität bis zu einem stoff- und prozessabhängigen Extremum verläuft. Für Pelletflocken aus Kaolin bedeutet dies, dass der Prozess zwischen 15 und 30 min abgeschlossen ist.

Eine weitere aber geringfügige Verdichtung kann auch durch einen verlängerten Prozess erzielt werden, wie es diverse Messreihen belegen (Abb. 6.13). Die Porositätsabnahme betrifft jedoch nicht die ganze Pelletflockenpopulation, sondern nur bestimmte Fraktionen (Abb. 6.11), wobei sich die Anteile der größten Aggregate verringern (Abb. 6.2).

Makroporosität

Aus den getroffenen Überlegungen ist bekannt, dass in der Pelletflocke zwei Porositätsbereiche existieren. Mit Hilfe der Schnittflächenporosität (s. Abschnitt 3.3.2.2) lässt sich die Reduzierung der Makroporosität (Poren mit Abmessungen $d_{q,Pore} \geq 50 \mu m$) über die Pelletierungszeit verfolgen. Das Verschwinden der Makroporen ist in der Abbildung 6.8 dargestellt.

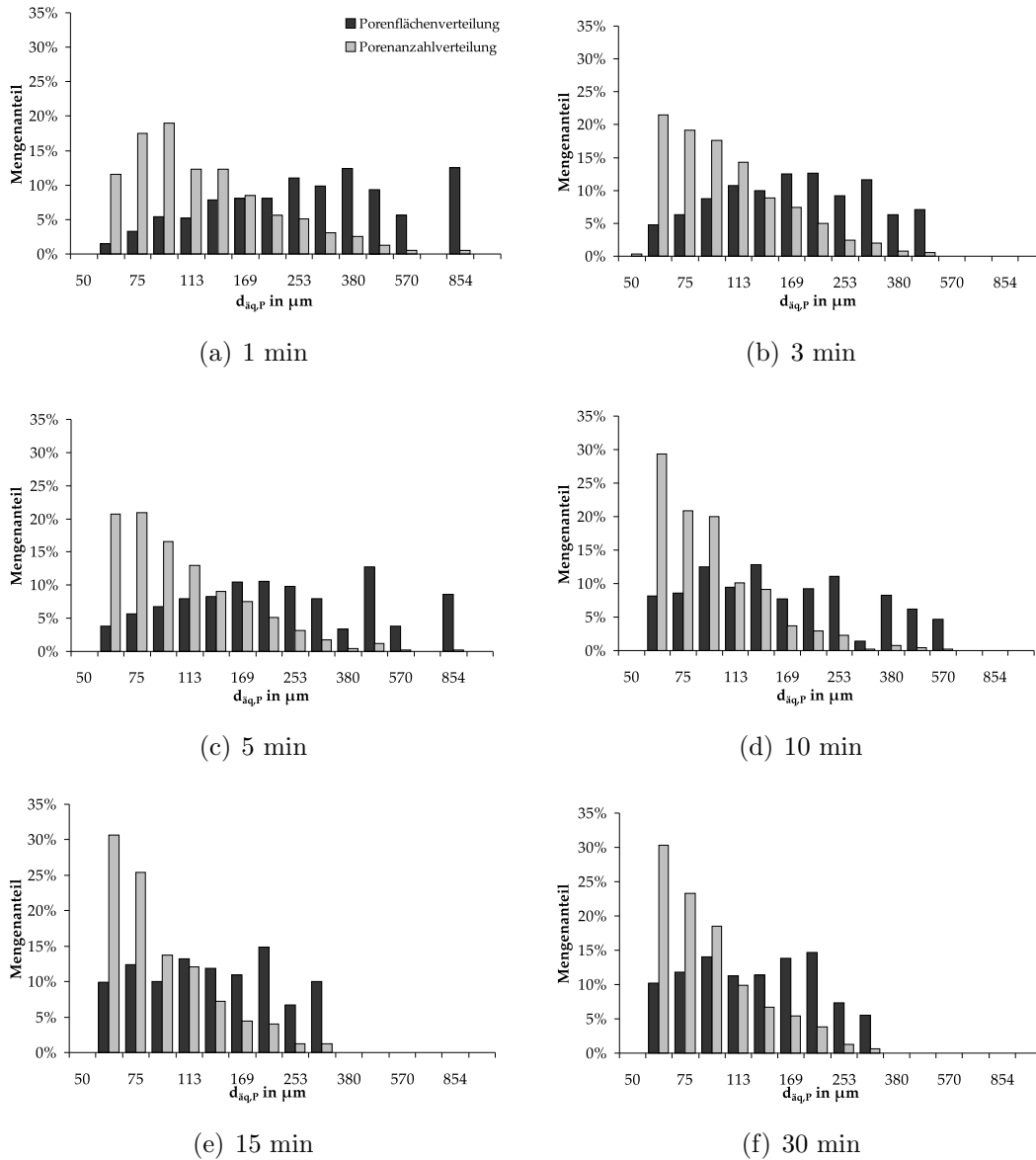


Abbildung 6.14: Porenanzahl- und Porenflächenverteilung zu Beprobungszeiten: Änderung in der Makroporosität; 22 U/min und 1,5 kg_{FM}/t_{FS}

Die Abbildung 6.14 stellt die Makroporosität als relative Porenanzahl- und Porenflächenverteilung bezogen auf die gemessene Aggregatschnittfläche nach entsprechender

Pelletierzeit dar. Diese Untersuchung betrifft die Messreihe bei 22 U/min und $1,5 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$. Während der ersten 10 min ist eine breite Porenverteilung detektierbar. Unter Umständen kann eine große Pore ($d_{\ddot{a}q,Pore} > 800 \mu\text{m}$) einen relativ großen Anteil in der Flächenverteilung ausmachen (z. B. Bild *a* und *c*). Mit fortschreitender Verdichtung verschwinden die größten Zwischenräume, so dass die letzte Aggregationsstufe (Cluster-Cluster) in der inneren Struktur nicht mehr erkennbar ist. Wenn sich die innere Umstrukturierung dem Ende nähert (Bild *e* und *f*), beträgt die maximal auftretende Porengröße etwa $300 \mu\text{m}$.

Unter der Annahme einer zufälligen Porenverteilung im zweidimensionalen Raum kann die ermittelte Makroporosität ($\varepsilon_M = A_{Poren}/A_P$) als Volumenmakroporosität betrachtet werden (Abb. 6.15).

Im Anfangsstadium (1 min) nehmen sämtliche Makroporen etwa 10% des Pelletflockenvolumens ein. Die Reduzierung der Makroporenpopulation erfolgt bis zu konstanten $1,7 \%$ (15 min und 30 min). Der Verlauf der Messpunkte zeigt, ähnlich wie im Fall der Gesamtporosität (Abb. 6.12), eine exponentielle Abnahme, an den sich mit Hilfe der nichtlinearen Regressionsanalyse eine Funktion anpassen lässt (Abb. 6.15). Die Schwankung der Daten ist wahrscheinlich auf den zu geringen Probenumfang zurückzuführen.

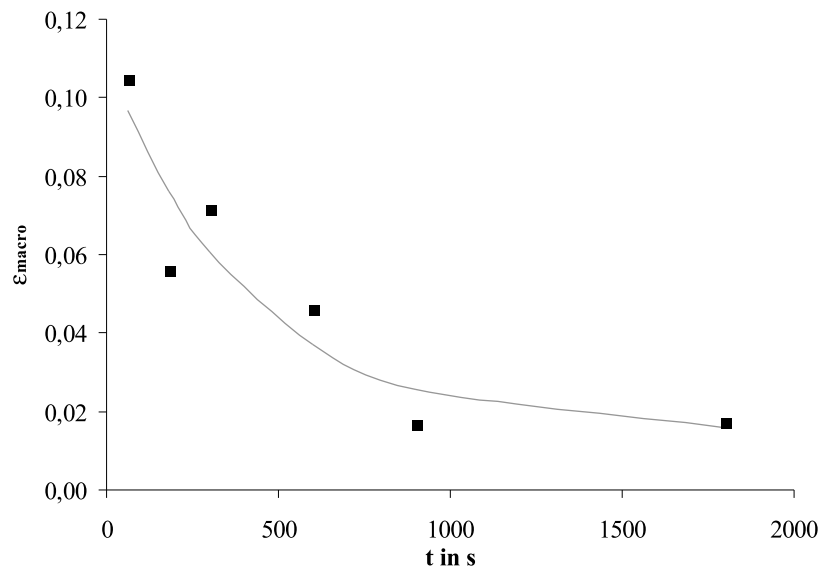


Abbildung 6.15: Makroporosität (ε_{macro}) in der Abhängigkeit von der Pelletierzeit; 22 U/min , $1,5 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$

Unter Einbeziehung der Mikro- und Makroporosität lässt sich feststellen, dass die Mikroporen ($d_{\ddot{a}q,Pore} < 50 \mu\text{m}$) die höchste Beteiligung an der Gesamtporosität besitzt. Die Gleichung 6.3 dient der Beschreibung einer Packung mit Makroporosität,

die aus einem porösen Material (Mikroporosität) besteht [71]. Durch die Anwendung dieser Gleichung für Pelletflocken lässt sich der Anteil der Mikroporosität abschätzen.

$$\varepsilon_P = \varepsilon_{makro} + (1 - \varepsilon_{makro}) \cdot \varepsilon_{mikro} \quad (6.3)$$

Zur Bestimmung der Mikroporosität wird die Gesamtporosität der Pelletflockengrößenklasse herangezogen, die mit den Abmessungen der untersuchten Aggregatscheiben korreliert (Tab. 6.2). Gewählt wird die Größenklasse zwischen 2,5 und 3 mm, da die größeren Pelletflocken in zu geringen Anteilen unter den betreffenden Prozessbedingungen vertreten sind und die Meßdaten bei der Sedimentationsanalyse teilweise fehlen.

Tabelle 6.2: Mittlere Größen der Pelletflockenschnitte während der Bestimmung der Makroporosität mittels Bildanalyse; 22U/min, 1,5 kg_{FM}/t_{FS}

Pelletierungszeit in min	1	3	5	10	15	30
mittl. Schnittgröße in mm	2,70	3,26	3,05	3,09	3,35	3,63

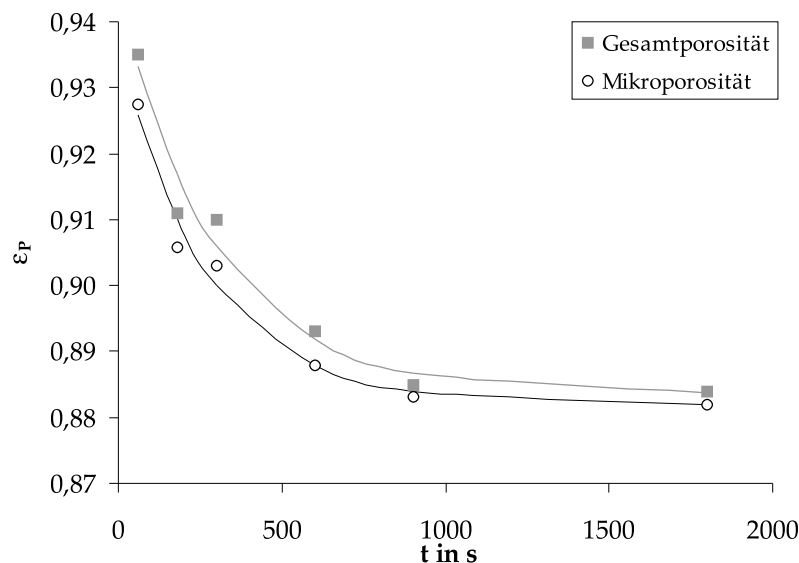


Abbildung 6.16: Mikroporosität nach Gl. 6.3 in Abhängigkeit der Pelletierzeit (Gesamtporosität aus der Sedimentationsanalyse, $d_{äq,C} = 2,5-3$ mm); 22 U/min, 1,5 kg_{FM}/t_{FS}

Die Abbildungen 6.15 und 6.16 legen sehr deutlich den Zusammenhang zwischen den Porensystemen dar. Die Makroporen haben einen sehr geringen Anteil an der Gesamtporosität. Die Porosität wird durch die Mikroporen geprägt, die unter dem

REM-Mikroskop sichtbar sind. Diese lassen sich indirekt über die Sedimentationsanalyse in Kombination mit der Bildanalyse (Makroporenbestimmung) oder direkt über die Bestimmung der Flächenporosität ermitteln. Trotz der fehlerbehafteten Abschätzungsmethode der Flächenporosität liegen die ermittelten Werte aus ausgewählten Proben in der gleichen Größenordnung, wie in der Abbildung 6.16.

Tabelle 6.3: Mikroporosität auf Basis der Flächenporosität aus den REM-Aufnahmen

Pelletierzeit	3	5	30	min
Mikroporosität	90,2±3,4	85,53±3,1	83,97±2,3	%

6.2 Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus realen Schlammsystemen

Der zweite Teil des Kapitels befasst sich mit den Untersuchungen zur Pelletierungsflockung mit realen Schlammsystemen, wie:

- Eisenhydroxidschlamm,
- Spülschlamm (Mischung aus Aluminiumhydroxidschlamm und organischer Substanz),
- Faulschlamm aus der Kläranlage Cottbus,

deren Eigenschaften in Tabelle 3.1 beschrieben wurden.

Die Schlämme wurden im Vorfeld auf eine geeignete Arbeitskonzentration verdünnt, die den Bereich von 0,5 bis 2 % abdeckt. Der Grund dieser Maßnahme liegt im empfohlenen Einsatzbereich der Pelletierungsflockung bezüglich der Feststoffbeladung des Reaktors, der genauer im Abschnitt 7.5 diskutiert wird. Die FM-Konzentration wurde im optimalen Bereich, öbei vollständiger Adsorption, eingestellt. Die Werte stimmen in etwa mit den Literaturdaten überein [7, 127].

Die Vorstellung der Ergebnisse orientiert sich an dem vorherigen Abschnitt, obwohl die gesammelte Datenmenge aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der Schlämme nicht so umfangreich ist. Im Allgemeinen soll hier die Überprüfung der Pelletierbarkeit realer Suspensionen stattfinden. Dabei sollen die Schlämme im Hinblick auf die mittels Modellsuspension gefundenen Gesetzmäßigkeiten verifiziert werden. Das besondere Augenmerk wird zusätzlich auf das Auftreten der postulierten Himbeerstruktur im Aufbau der Pelletflocken gelenkt.

Der gewählte Parameterbereich (Drehzahl, FM-Konzentration) für jedes Schlammsystem zeigt die tendenziellen Einflüsse der Prozessparameter auf die Pelletflocken,

wurde jedoch auf den Umfang begrenzt, in dem noch die Pelletierungsflockung stattfindet. In diesem Zusammenhang bedeutet es, dass keine Auswertung für die fehlgeschlagene Pelletierungsflockung (z. B. keine Bildung von runden Aggregaten) erfolgt.

6.2.1 Wachstum

Die Abbildungen 6.17 und 6.18 stellen den Verlauf des Wachstumsprozesses der Pelletflocken dar. Für Spülschlamm fehlt diese Untersuchung, der Entstehungsprozess lässt sich jedoch aus der Abbildung 6.23 erkennen und die Dimensionen der Pelletflocken im Endstadium sind der Abbildung 6.29 zu entnehmen.

Die Größe der Pelletflocken fällt wie erwartet mit steigendem Energieeintrag und nimmt mit der FM-Konzentration zu, wobei die Pelletflocken aus Faulschlamm verhältnismäßig am größten werden (Abb. 6.18). Auffällig ist, dass in dem untersuchten Wachstumszeitraum nur 2 Phasen, die Wachstumsphase und die Umstrukturierungsphase bis zum Erreichen einer Gleichgewichtsgröße ($d_{PF,Eisenhyd.} = 2-5,5 \text{ mm}$, $d_{PF,Faulschlamm} = 10-12 \text{ mm}$ und $d_{PF,Spülschlamm} = 3-10 \text{ mm}$ (Abb. 6.29)), zu verzeichnen sind.

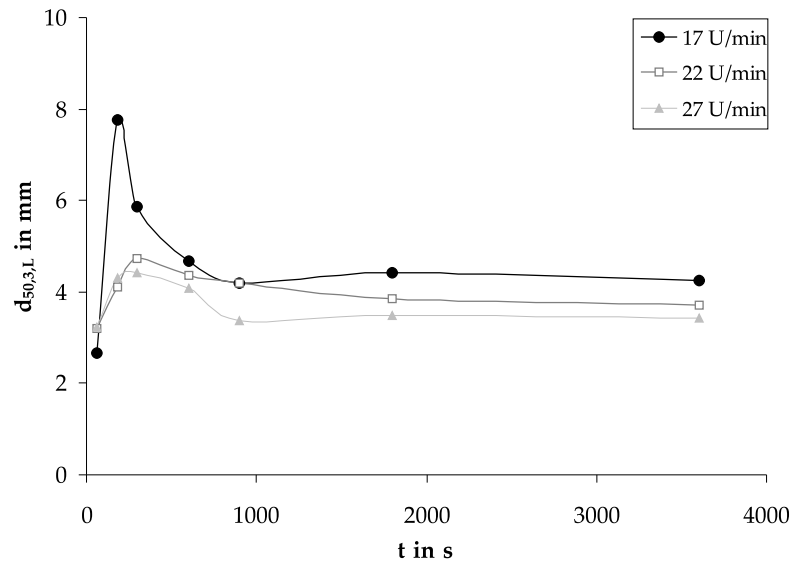
Nachdem der anfängliche Peak in der Größe überwunden wurde, herrschte offensichtlich für die gewählten Parameter ein Gleichgewicht zwischen den Bindungs- und den Scherkräften. Ein derartiger Aggregationsverlauf mit einem markanten Größenscheitelpunkt wird oft in der Flockungstechnik beobachtet [69]. Die Abflachung wird mit der raschen Umstrukturierung der konstituierenden Subelemente erklärt.

Im Fall der Pelletflockenbildung entstehen infolge der Destabilisierung zunächst große unförmige Gebilde, deren Abmessungen allmählich durch den Abbruch abstehender Fragmente und durch die Verfestigung abnehmen (Abb. 6.17a). Dies ist charakteristisch für relativ niedrige Drehzahlen. Die gleichen Tendenzen sind mit steigender Drehzahl zu erkennen, mit dem Unterschied, dass gleich anfangs eine überproportionale Aggregation durch erhöhte Scherkräfte begrenzt wird.

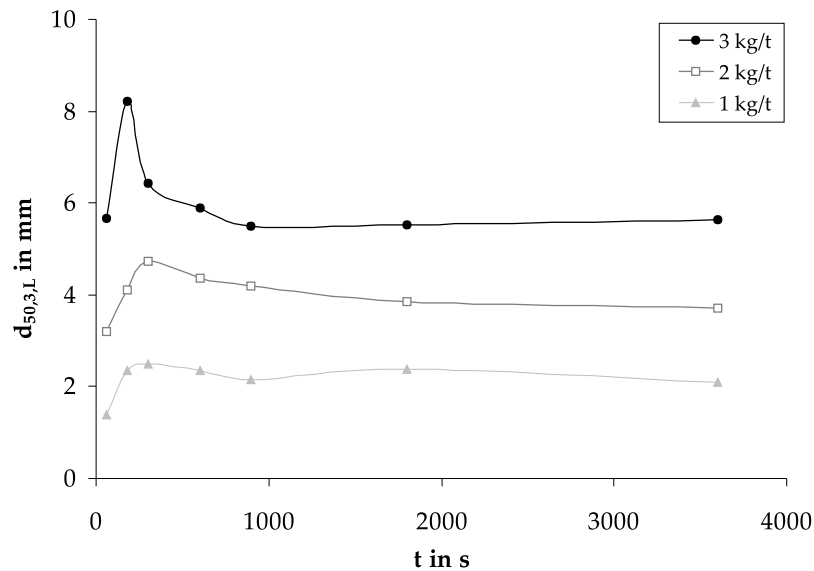
Bei konstanter Drehzahl führt eine höhere FM-Konzentration zur Bildung überproportional großer Aggregate in der ersten Phase, die dann im Laufe der Beanspruchung auf ein konstantes Niveau abklingen. Der Aggregationsdrang aufgrund der vervielfachten Brückenbildung überlagert zunächst die mechanische Abscherung (Abb. 6.17b).

Der Zusammenhang zwischen der Drehzahl und der FM-Konzentration und deren Einfluss auf die Entstehung der Pelletflocken aus dem Klärschlamm wird besonders deutlich in der Abbildung 6.18 wiedergegeben.

Im Allgemeinen führen die größeren Energieeinträge und niedrigere FM-Konzentrationen zur Ausbildung verhältnismäßig kleiner Pelletflocken und umgekehrt. Das zeigt, dass eine optimierte Einstellung der zwei Parameter bezüglich der Aufbereitungsziele er-



(a) Einfluss der Drehzahl und der Pelletierzeit auf den Durchmesser bei einer FM-Konzentration von $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$



(b) Einfluss der FM-Konzentration und der Pelletierzeit auf den Durchmesser bei einer Drehzahl von 22 U/min

Abbildung 6.17: Wachstumsverhalten der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm

folgen muss. Dabei muss berücksichtigt werden, dass bei einer Über- oder Unterschreitung des geeigneten Parameterbereichs keine Pelletierungsflockung mehr stattfindet (Abb. A.17).

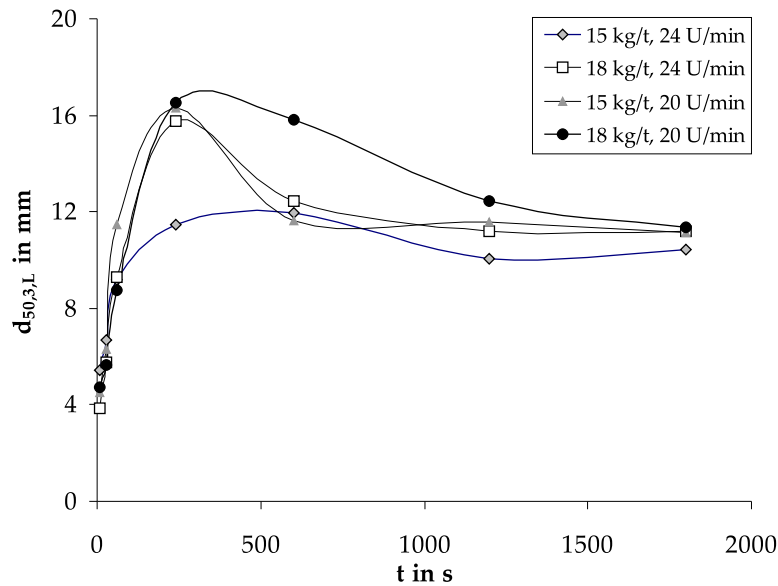


Abbildung 6.18: Wachstumsverhalten der Pelletflocken aus Faulschlamm in Abhängigkeit von der Drehzahl und der FM-Konzentration

Der Verlauf der Wachstumskurven lässt schließen, dass die Pelletflocken der Beanspruchung in der prozessrelevanten Zeitdauer (bis 30 min) widerstehen können. Im Fall der Pelletflocken aus Eisenhydroxid bringt auch die Verlängerung der Pelletierzeit bis zu 60 min keine signifikante Abnahme der Größe. Die ermittelte Trübung des Überstandswassers ($NTU_{Fe(OH)_3}$ nach 30 min = 1,25, $NTU_{Fe(OH)_3}$ nach 60 min = 0,72, $NTU_{Spülschlamm}$ = 3 nach 30 min, $NTU_{Faulschlamm}$ = 14,5 nach 30 min) bestätigt, dass auch keine Erosionserscheinungen auftreten.

Um jedoch Rückschlüsse auf die Art der Zerstörung ziehen zu können, wurde eine exemplarische Pelletflockenpopulation aus Eisenhydroxidschlamm weiterhin beansprucht, bis eine nachweisbare Zerstörung eingetreten war (Abb. 6.19).

Die Untersuchung der Pelletflockenpopulation zur Zeit von 90 min zeigte eine Größenabnahme, wobei die Zerstörung überwiegend auf den Bruch zurückzuführen ist. Die Trübungsmessung des Überstandswassers ergab den Wert $NTU_{Fe(OH)_3,90min}$ von 0,9. Die Pelletflocken werden zerteilt und aus den Bruchfragmenten bildeten sich erneut kleine Pelletflocken (Abb. 6.22f). Diese Erscheinung ist aus der Anzahldichteverteilung nachweisbar. In der Volumendichteverteilung ist die Mehrzahl an neuen Pelletflocken kaum zu erkennen. Die fehlende Trübung bei $d_{PF} \geq 12l_D$ ist ein Indiz dafür, dass für die Zerstörung die Druckschwankungen der Makroturbulenzen⁴ verantwortlich sind.

⁴s. Ausführungen im Abschnitt 6.1.1

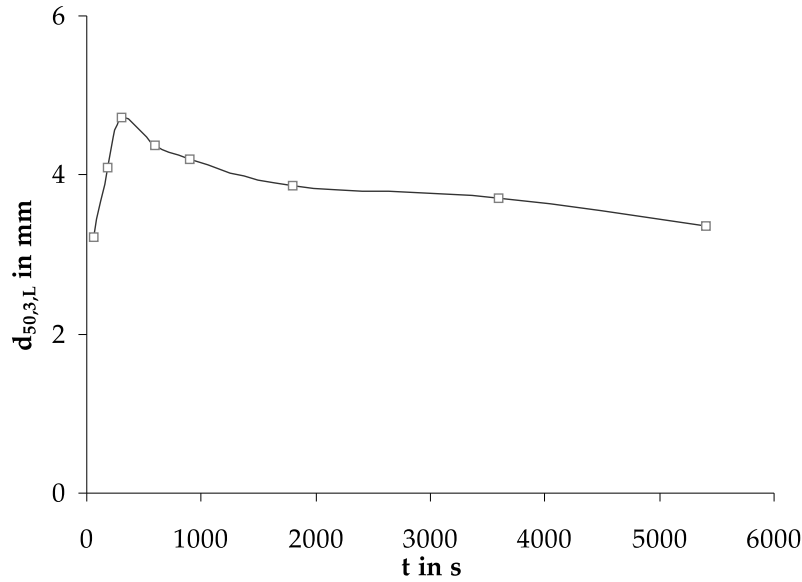
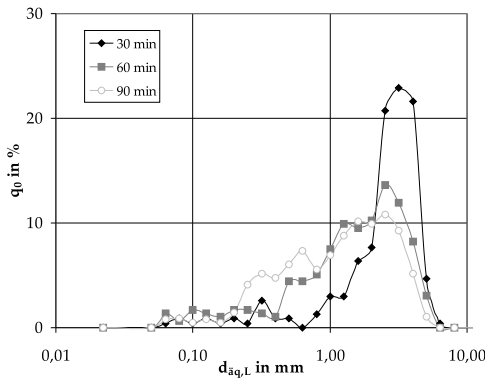
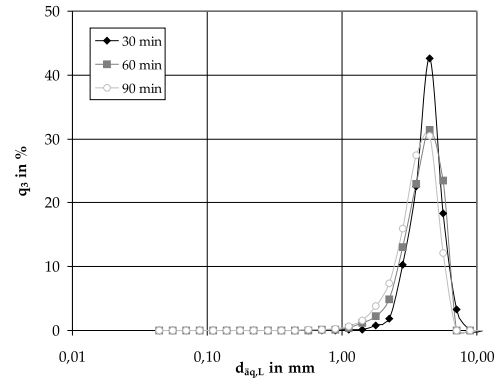


Abbildung 6.19: Größenentwicklung der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm bis zu 90 min der Pelletierzeit; 22 U/min, $2 \text{ kg}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{FS}}$, (Dichteentwicklung im relevanten Zeitraum; $\rho_{30\text{min}} = 1078 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{60\text{min}} = 1079 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{90\text{min}} = 1075 \text{ kg/m}^3$)



(a) Anzahlverteilung



(b) Volumenverteilung

Abbildung 6.20: Größendichte- und Volumenverteilung der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm, $2 \text{ kg}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{FS}}$

Die Darstellung der Pelletflockengröße über der Dissipationsrate ε (Abb. 6.21) zeigt die gleiche potenzielle Abhängigkeit (Gl. 2.11), die bereits im Fall der Modellsuspension (Abb. 6.2) beobachtet wurde. Diese Feststellung basiert auf den Ergebnissen der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm, sie lässt sich aber wahrscheinlich auf die anderen Schlämme übertragen. Im Fall des Spülschlammes konnten nur 2 Drehzahlen bezüglich der endgültigen Größe der Pelletflocken ausgewertet werden. Bei der

Drehzahl von 27 U/min wurde zwar Flockung festgestellt, aber aufgrund der für diesen Schlamm zu hohen Beanspruchung bildeten sich keine Pelletflocken, sondern lediglich flockige Strukturen. In dem für den Faulschlamm festgelegten engen Drehzahlbereich ($20 - 24 \text{ U/min}$) bildeten sich reguläre Pelletflocken in vergleichbarer Größenordnung, so dass der Einfluss der Drehzahl nicht eindeutig gezeigt werden kann.

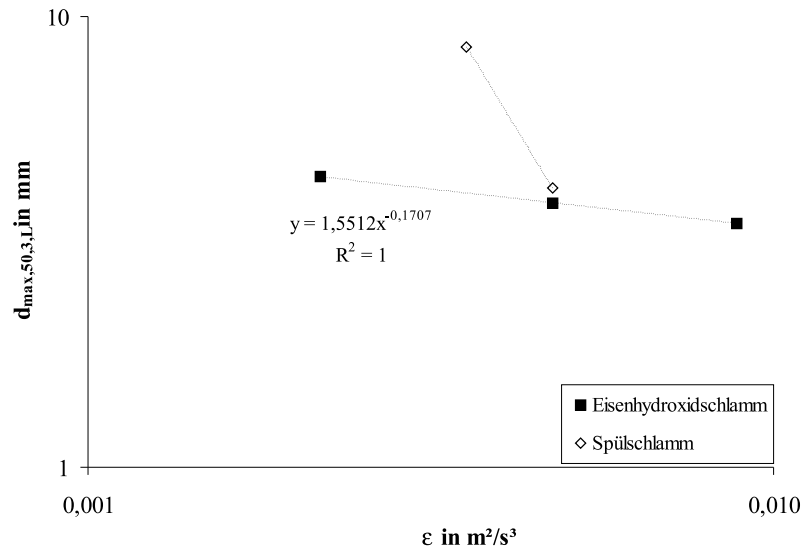


Abbildung 6.21: Einfluss der Energiedissipation auf die mittlere Pelletflockengröße; Eisenhydroxidschlamm - $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$, Spülschlamm $3 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$ nach 30 min

6.2.2 Struktureigenschaften

Im Nachfolgenden sollen die erzeugten Pelletflocken in Hinblick auf ihren äußeren und inneren Aufbau analysiert werden.

Äußere Morphologie

Die systematisch-morphologische Analyse der im Zuge der Pelletierungsflockung hergestellten Aggregate bestätigt die bereits bei der Modellsuspension gefundenen Aufbauabläufe. Die Bildserien (Abb. 6.22) und (Abb. 6.23) offenbaren den typischen

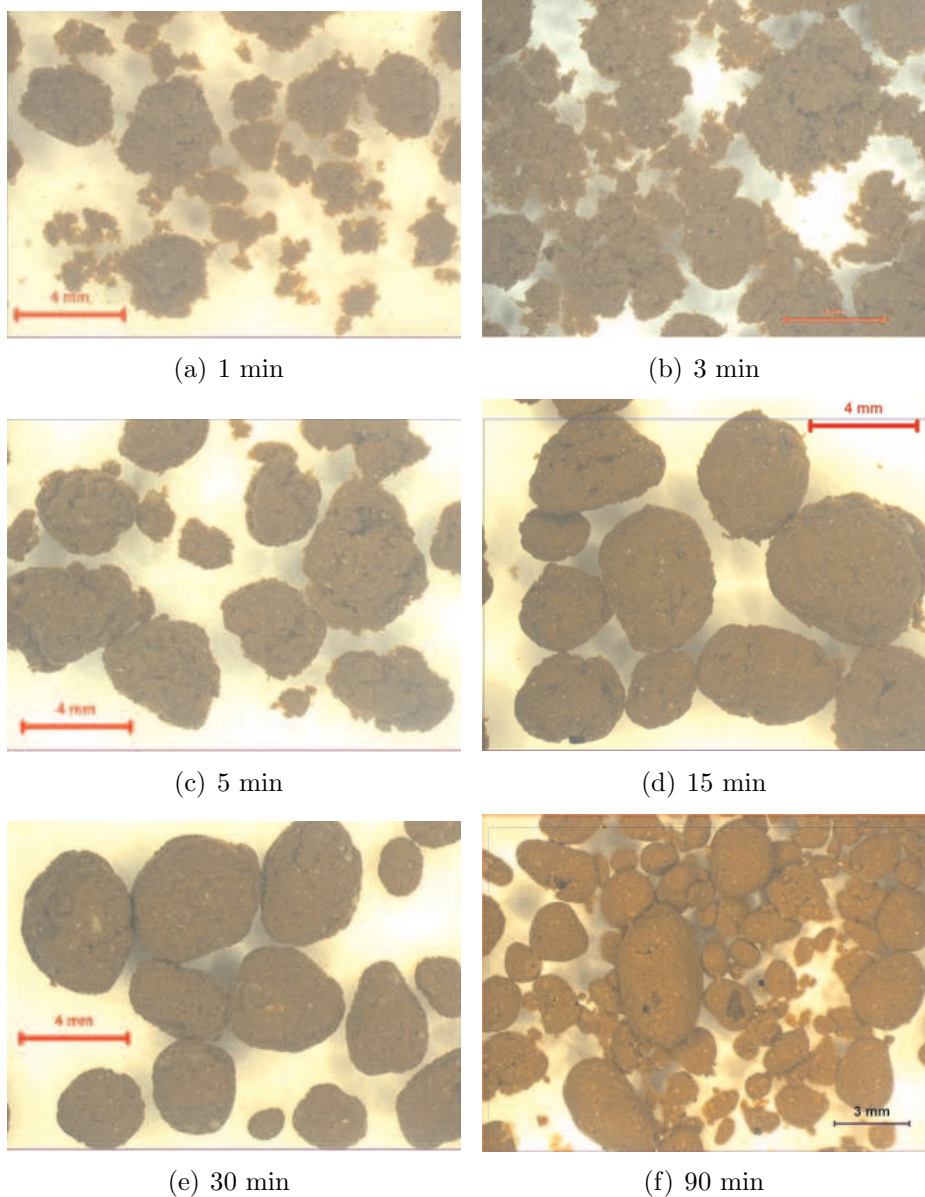


Abbildung 6.22: Änderung in der äußeren Morphologie der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm; 22 U/min, 2 kg_{FM}/t_{FS}

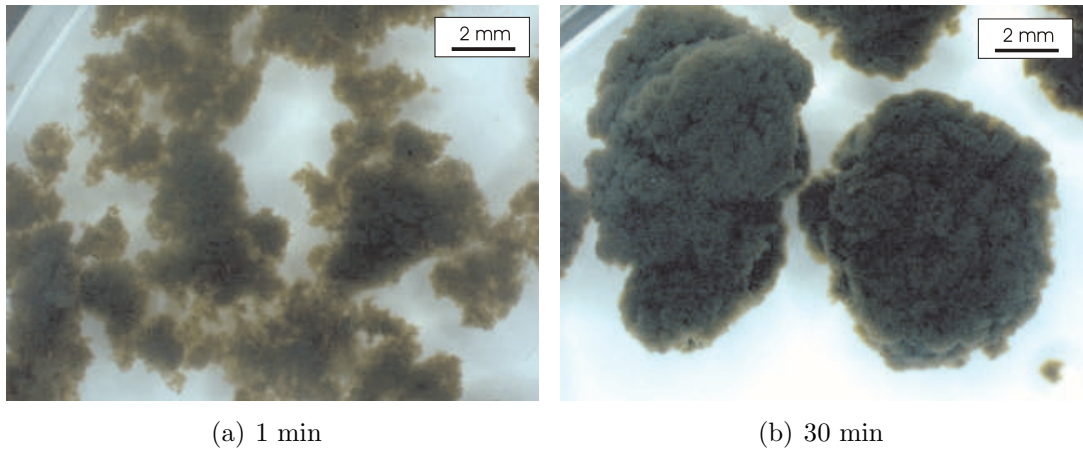


Abbildung 6.23: Äußere Struktur der Pelletflocken aus Spülschlamm



Abbildung 6.24: Äußere Morphologie der Pelletflocken aus Faulschlamm nach 30 min

Aufbauprozess der Himbeerstruktur. Die entstehenden Flockenaggregate verbinden sich zu größeren Gebilden, die sich unter dem Einfluss der mechanischen Synärese verdichten und abrunden. In den ersten Minuten (1 bis 5 *min*) sind die Subelemente der Pelletflocken in der äußeren Morphologie noch differenzierbar. Die Pelletflocke im letzten Formgebungsstadium bildet in der Regel eine geschlossene, kugelförmige Einheit (15 bis 30 *min*).

Da sich jedoch die untersuchten Schlammsysteme deutlich in der Zusammensetzung unterscheiden, schlägt sich das auch in den feinen Merkmalen der äußeren Struktur nieder. Die Pelletflocken aus den Schlämmen mit fast nur anorganischen Bestandteilen (Eisenhydroxidschlamm und Kaolin) besitzen eine relativ glatte Oberfläche. Bei den Schlämmen reich an organischer Substanz (Spülschlamm, Faulschlamm) bilden sich zwar charakteristische runde Pelletflocken aus, deren Oberfläche ist jedoch rau und fransig. Die Unterschiede in der Oberflächencharakteristik haben vermut-

lich ihren Ursprung in der Feststoffdichte und ferner in der Art der Umsetzung der mechanischen Synärese. Im Vergleich mit den mineralischen Pelletflocken (Kaolin, Eisenhydroxid) werden die Pelletflocken aus organischen Schlämmen verhältnismäßig leichter. Infolge des Rührens und der Dichte verbleiben sie die gesamte Prozesszeit in der Schwebe, d.h. die mechanische Synärese kann überwiegend nur durch die Kollisionsvorgänge zwischen den benachbarten Pelletflocken ausgeübt werden. Diese Technik ist in Hinblick auf die Oberflächenglättung nicht so effizient wie die Rolltechnik, der die Pelletflocken aus Kaolin und Eisenhydroxid ausgesetzt werden.

Der Strukturierungsprozess kann an den Rundheitswerten erkannt werden. Der anfängliche Anstieg des Formfaktors fällt mit dem Stadium, in welchem sich mehrere Flocken zu einem unregelmäßigen Gebilde verbinden, zusammen. Infolge der Oberflächenglättung pendeln sich die Werte allmählich auf ein konstantes Niveau ein.

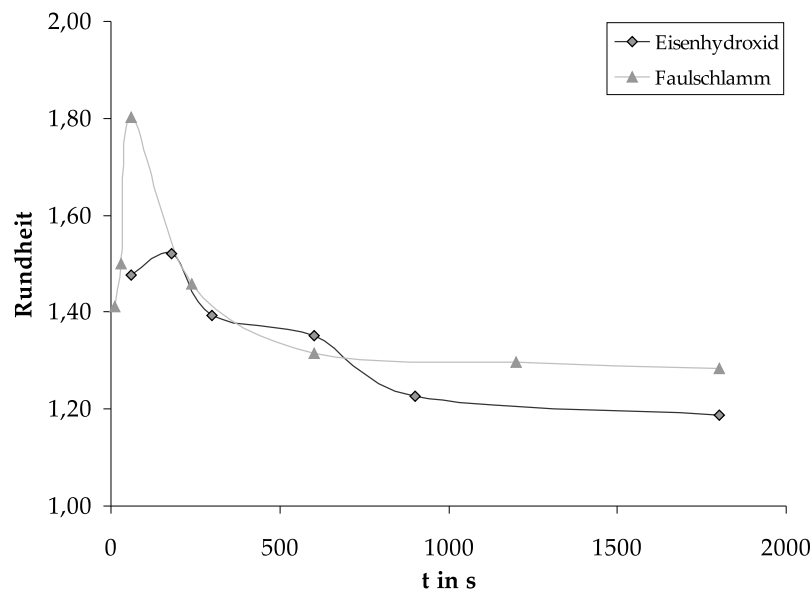


Abbildung 6.25: Änderung der Rundheit im Laufe der Pelletierungszeit

Innere Morphologie

Die postulierte Himbeerstruktur im inneren Aufbau kann bei den betrachteten Pelletflocken ebenfalls bestätigt werden. Die Abbildungen 6.26 und 6.27 repräsentieren die charakteristischen Projektionen der Pelletflockenschnitte. Ähnlich wie für Pelletflocken aus Kaolin sind die himbeerstrukturbildenden Makroflocken-Cluster beim Eisenschlamm nur zu Beginn der Konsolidierungsphase sichtbar. Im Endstadium werden die der Makroporosität zugeordneten Lücken durch Verschiebung der Subelemente merklich geschlossen. Die Dichteanalyse ergab jedoch, dass die Schließung der Makroporen nicht vollständig ist (Abb. 6.28).

Die Fähigkeit zum Verdichten verringert sich mit abnehmender Feststoffdichte. Die Innenstruktur der Pelletflocken aus leichten Feststoffen bleibt offen. Die sichtbaren Kontaktflächen der Makroelemente in der äußeren Struktur (Spülschlamm) (Abb. 6.23) sind auch im Inneren der Aggregate vorhanden. Als Ursache kann hier auch die weniger effiziente Druckkraftübertragung in die Strukturverformung angegeben werden. Eine entscheidende Rolle spielen dabei die relativ großen Distanzen (Durchmesser), auf denen die Verformung stattfinden müsste. Für Pelletflocken aus Faulschlamm werden aufgrund ihrer Ähnlichkeit in der äußeren Struktur, ihrer geringeren Feststoffdichte und ihrer großen Dimensionen ähnliche Zustände angenommen. Ihre präparative Aufbereitung war wegen des hohen Zellwassergehaltes nicht möglich.

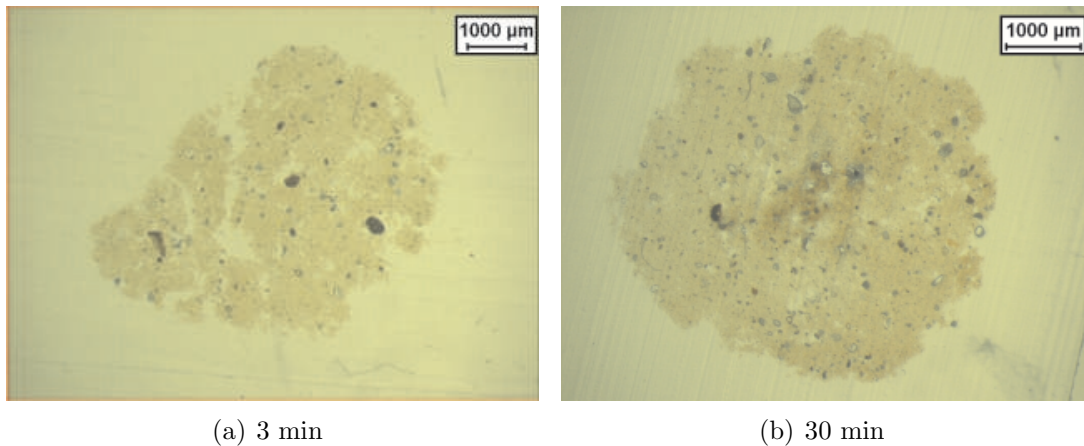


Abbildung 6.26: Innere Struktur der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm

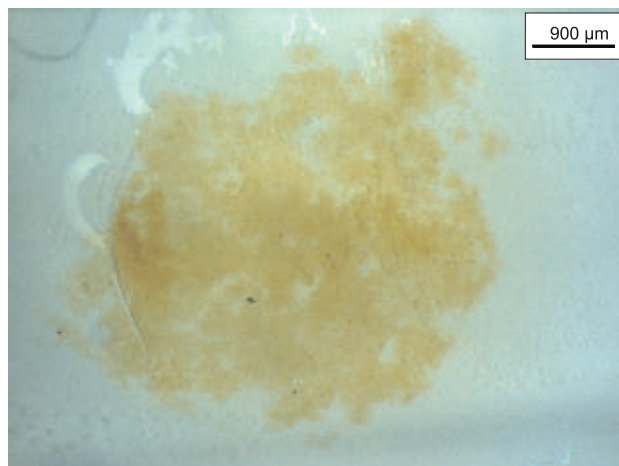


Abbildung 6.27: Innere Struktur der Pelletflocke aus Spülschlamm nach 30 min

Fraktale Dimension

Die Bestimmung der fraktalen Dimension aus den Steigungen der Potenzfunktionen

(Gl. 3.3) ergab für den Eisenhydroxidschlamm Werte d_f im Intervall von 2,51 bis 2,88 und für den Spülschlamm von 2,2 bis 2,47 (Abb. A.13). Im Vergleich zum Kaolinschlamm ist eine Verringerung dieser Kennzahl feststellbar, was auf die Lockerung der inneren Anordnung der Makroflocken mit steigendem Durchmesser hindeutet. Diese Erkenntnisse stimmen mit dem Fotobefund (Abb. 6.27) überein. Zum groben Vergleich mit den Literaturwerten können beispielsweise polymerkonditionierte Aluminiumschlamm-Flocken mit den Abmessungen von 0,1 bis 0,6 mm, deren fraktale Dimension bei 1,84 liegt, herangezogen werden [123]. Weitere Quellen berichten über $d_f = 1,72$ für Flocken bis zu 3 mm [128]. Für einen vergleichbaren Eisenhydroxidschlamm konnten keine Werte gefunden werden. Der knappe Datenumfang für die Faulschlammflocken erlaubt lediglich eine grobe Bestimmung der zweidimensionalen fraktalen Dimension in Höhe von 2,05. An dieser Stelle kann als Vergleichsgrundlage die fraktale Dimension der pelletartigen Flocken von WANG et al. in Höhe von 1,74 herangezogen werden [116].

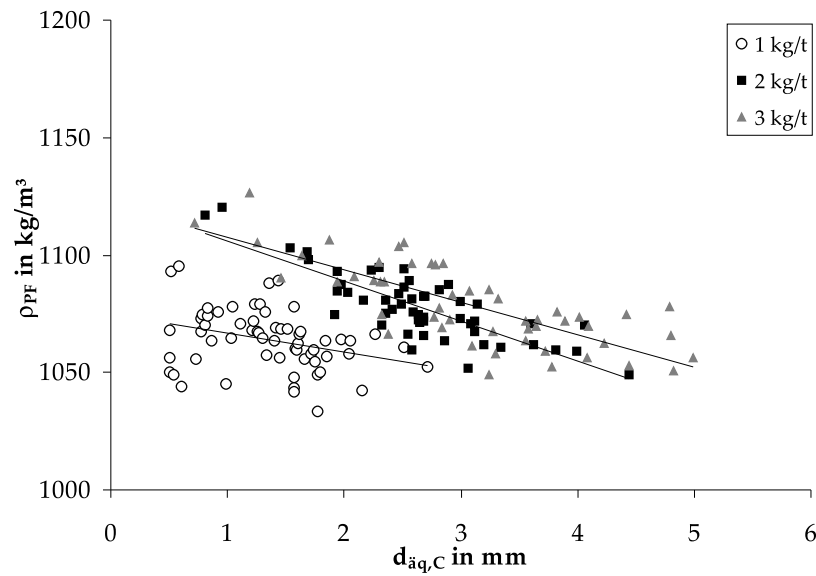
6.2.3 Prozessrelevante Kennwerte

6.2.3.1 Dichte

Die Auswertung der Pelletflocken bezüglich ihrer Dichte im Camsizer-Gerät ergab Abhängigkeiten, wie in Abbildungen 6.28 und 6.29 dargestellt.

Für Eisenhydroxidschlamm bewegt sich die Dichte im Intervall von 1050 bis 1100 kg/m³. Hier kann ebenfalls eine leichte Tendenz der Dichteverringerung mit steigendem Durchmesser beobachtet werden. Die Erhöhung der FM-Konzentration bei konstanter Drehzahl verursacht eine leichte Zunahme der Dichte bis zu einem bestimmten Maximalwert. Bei Betrachtung der Messreihen bei gleicher FM-Konzentration und steigender Mischintensität ist nur eine geringfügige Dichteerhöhung zu verzeichnen. Aus den erhaltenen Abhängigkeiten resultiert, dass die optimale FM-Konzentration zwischen 2 und 3 kg_{FM}/t_{FS} liegt und sich die höchste Dichte im Drehzahlbereich zwischen 22 und 27 U/min erzielen lässt.

Die Dichte der Pelletflocken aus Spülschlamm liegt im Bereich von etwa 1020 kg/m³. Die Erhöhung der Feststoffmenge von 1% auf 2 % verursachte eine leichte Dichtezunahme, was sich auf eine häufigere Stoßkollision zurückführen lässt. Bei der Feststoffkonzentration von 3 % konnte zwar eine Flockung beobachtet werden, aber aufgrund des Platzmangels für die mechanische Synärese bildeten sich keine Pelletflocken sondern unregelmäßige Gebilde (Abb. A.15), auf deren Auswertung verzichtet wurde. Im Literaturvergleich kann eine signifikante Verdichtung der Pelletflocken aus Spülschlamm festgestellt werden (Abb. 6.31).



(a) Einfluss der FM-Konzentration auf die Dichte; 22 U/min

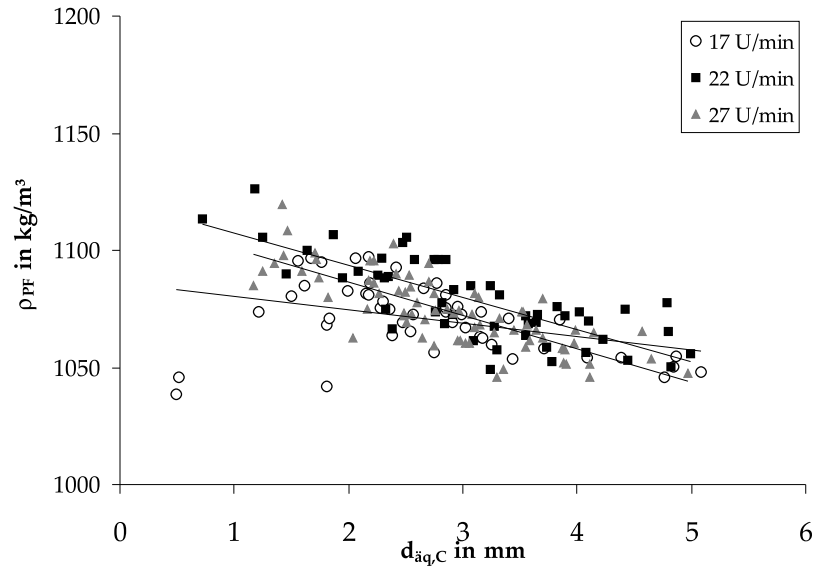
(b) Einfluss der Drehzahl auf die Dichte; 3 kg_{FM}/t_{FS}

Abbildung 6.28: Dichte der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm nach 30 min; FM Preastol-611

Bedingt durch die Größe der Pelletflocken aus Faulschlamm bzw. die obere Messgrenze des Camsizer-Gerätes von 10 mm war die Durchführung der Sedimentationsanalyse mit Schwierigkeiten verbunden. Von ca. 50 sedimentierenden Pelletflocken wurden nur wenige Aggregate durch die Camsizer-Kamera akzeptiert und in der Auswertung berücksichtigt (Abb. 6.30). Das ermittelte Dichteintervall zwischen 1005 und

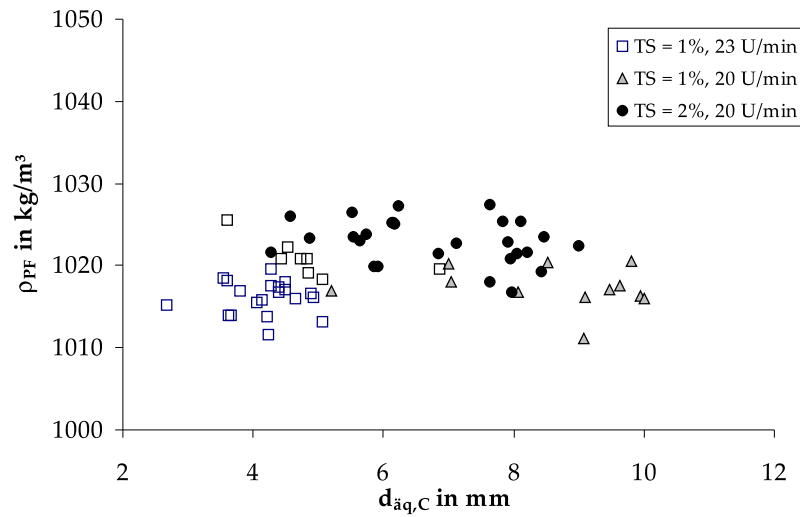


Abbildung 6.29: Dichte der Pelletflocken aus Spülschlamm in Abhängigkeit von der Drehzahl und Suspensionkonzentration (TS) nach 30 min; FM Magnafloc-10, $3 \text{ kg}_{\text{FM}}/t_{\text{FS}}$

1010 kg/m^3 zeigt, dass lediglich eine geringfügige Komprimierung gegenüber einer vergleichbaren Anwendung erzielt wurde (Abb. 6.31) [116].

6.2.3.2 Porosität

Die Dichten aus dem vorherigen Abschnitt entsprechen folgenden Porositäten ε_P ; für Eisenhydroxidschlamm zwischen 97% und 92%, Spülschlamm etwa. 98% und Faulschlamm $>99\%$. Die Werte verdeutlichen, dass trotz der äußeren Kompaktheit die Pelletflocken hauptsächlich aus Wasser bestehen.

Vergleichend mit den Literaturwerten gilt beispielsweise der Spülschlamm im Vergleich zu klassischen Flocken aus Wasserwerkspülschlamm mit den Porositäten um 99% bei $d_F = 0,5 \text{ mm}$ und um 99,9% bei $d_F = 3 \text{ mm}$ als gut eingedickt [128].

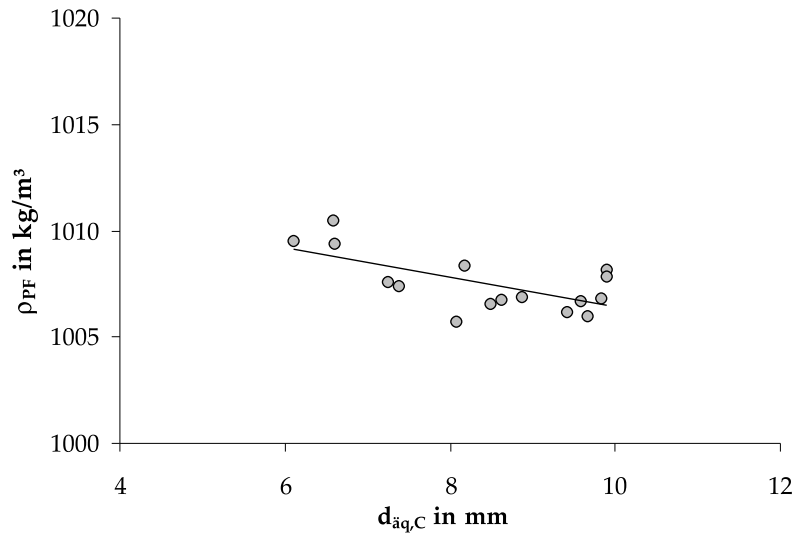
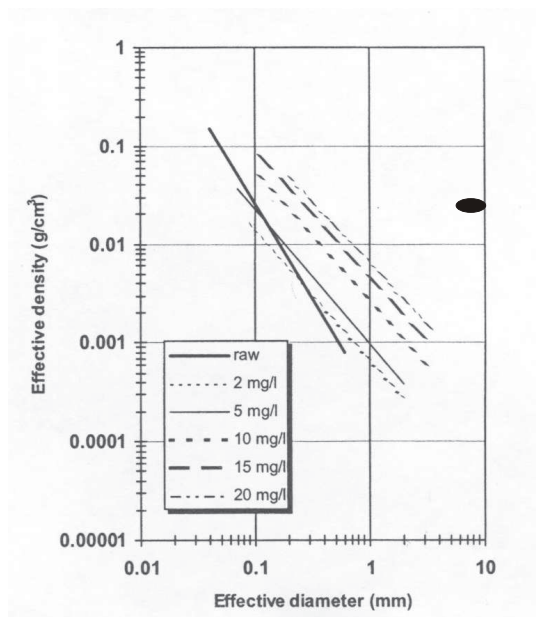
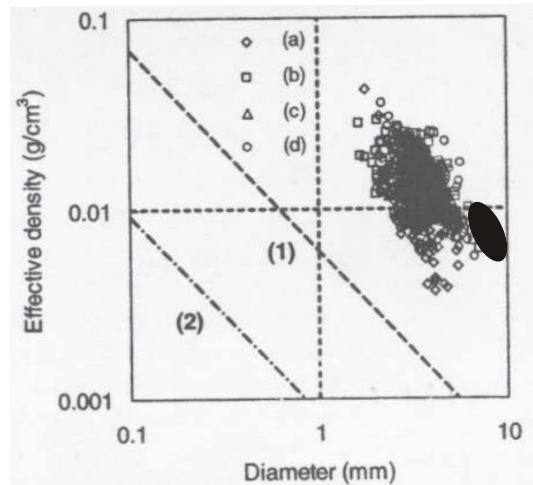


Abbildung 6.30: Dichte der Pelletflocken aus Faulschlamm nach 30 min; FM BC-855, $15 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$



(a) Spülschlamm; Quelle [128], ● - aus dem Kegelreaktor



(b) Faulschlamm; Quelle [116], ● - aus dem Kegelreaktor

Abbildung 6.31: Dichtevergleich der Literaturdaten mit eigenen Untersuchungen

7. Praxisrelevante Bewertung der Pelletierungsflockung

Die bisherigen Ausführungen beschäftigten sich mit den strukturellen Eigenschaften der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Prozessführung und eingestellten Prozessbedingungen. Diese Eigenschaften ließen sich in relativ aufwändigen Verfahren bestimmen. Im Nachfolgenden sollen nun einige Bewertungstechniken des pelletierten Schlammes besprochen werden, die eine praxisnahe Relevanz haben.

7.1 Eindickungsverhalten

Das Verfahren der Pelletierungsflockung wird auch als eine Kombination des Konditionierungsbehälters und des Standeindickers bezeichnet [109]. Während der Eindickung kommt es zur Feststoffanreicherung verbunden mit der Schlammvolumenminderung und der Schlammwasserabtrennung. Konventionelle statische Eindicker im kommunalen Bereich sind in der Lage, die Schlämme auf einen TR von 3 bis 5 % innerhalb einer Verweilzeit von bis zu 2 Tagen einzudicken [55].

Der betrachtete Kegelreaktor erfüllt ebenfalls die Funktionen eines Eindickers mit integrierter Konditionierung. Während der Pelletflockenbildung erfolgt eine fortschreitende Feststoffverdichtung in den Aggregaten, welche auf die Mechanismen der mechanischen Synärese zurückzuführen ist. Dies konnte auf Grundlage der berechneten Dichten der Pelletflocken im ungestörten Zustand (Sedimentationsanalyse) nachgewiesen werden.

Die Pelletierfähigkeit des Schlammes kann im Bezug auf die praxisnahe Anwendung mit Hilfe einer modifizierten TR-Gehaltsbestimmung (s. Abschnitt 3.3.3.2) ermittelt werden. Der erhaltene TR-Gehalt resultiert aus zwei nacheinander folgenden Mechanismen; der Komprimierung der Pelletflocken in der Flüssigkeit und der anschließenden Schwerkraftentwässerung durch das Eigengewicht auf dem Sieb. Diese Methode erlaubt die maximale Schlammeindickung in Korrelation mit der Prozesszeit zu bestimmen.

Die Abbildung 7.1 präsentiert die Trockenrückstandsgehalte der Pelletflocken nach der Schwerkraftentwässerung auf dem Sieb mit einer Maschenweite von $\emptyset = 350 \mu\text{m}$.

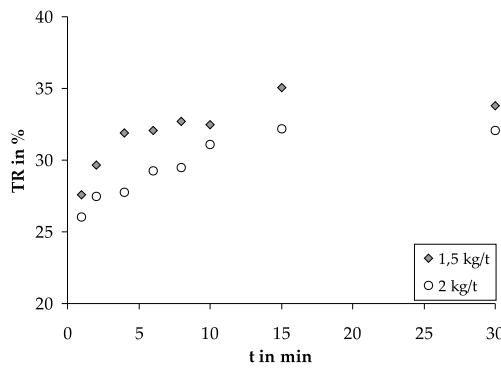
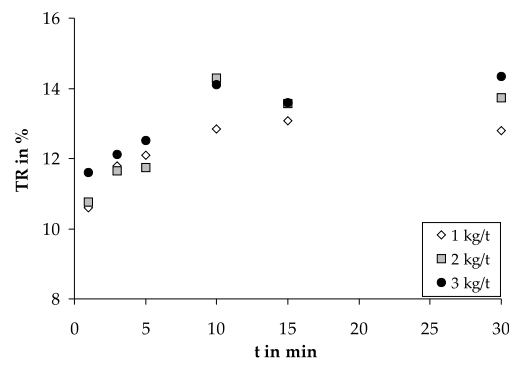
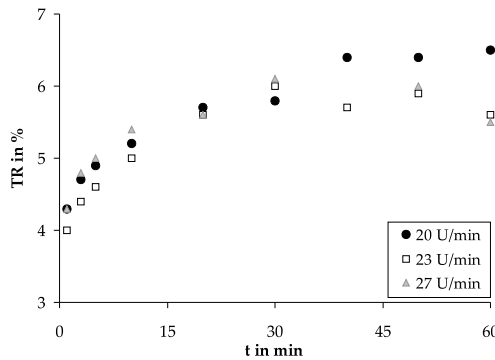
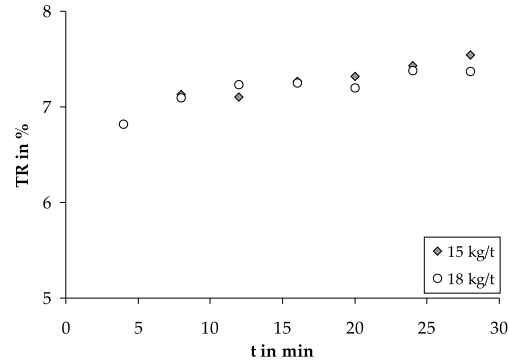
(a) Kaolin; $TR_{Anfang} = 0,5\%$, 22 U/min(b) Eisenhydroxid; $TR_{Anfang} = 1\%$, 22 U/min(c) Spülschlamm; $TR_{Anfang} = 2\%$, $3 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$ (d) Faulschlamm; $TR_{Anfang} = 0,5\%$, 24 U/min

Abbildung 7.1: Pelletierfähigkeit der Schlämme im Kegelreaktor; Trockenrückstand (TR) nach der Schwerkraftentwässerung (3 min) in Abhängigkeit von der Pelletierzeit

Die Unterschiede lassen sich hauptsächlich mit den Differenzen in der Schlammszusammensetzung erklären. Die höchsten Endwerte weisen rein mineralische Suspensionen/Schlämme, wie Kaolinsuspension und Eisenhydroxidschlamm auf. Nach erfolgreicher Abtrennung des freien Schlammswassers können TR-Gehalte bis zu 35 % für Kaolin und 15 % für Eisenhydroxid erreicht werden. Die organischen Schlämme, wie Spülschlamm und Faulschlamm werden in Größenordnung zwischen 6 und 8 % eingedickt.

Nach einer bestimmter Prozesszeit zeigt sich eine Stagnation der TR-Werte, damit den angewandten Techniken kann keine weitere Feststoffanreicherung erzielt werden. Bei den mineralischen Schlämmen ist diese Grenze nach ca. 10 bis 15 min erreicht. Darüber hinaus bleibt der TR-Gehalt konstant oder er sinkt sogar leicht. In dieser Zeit kommt es aber zur finalen Formgebung der Pelletflocken, was anhand der mikroskopischen Auswertung beobachtet werden kann. Für die organischen Schlämme ist eine leicht steigende Tendenz über die gesamte Pelletierungszeit (30 min) zu ver-

zeichnen. Die Verlängerung der Pelletierungszeit (bis zu 60 *min*) bringt nur bedingt eine weitere TR-Gehaltserhöhung (Abb. 7.1c) und ist bezüglich des Zeitaufwandes unwirtschaftlich.

Die optimale Abbruchzeit richtet sich nach der gewünschten Endstruktur der Pelletflocken und der maximalen Verdichtung und sollte für jeweilige Schlämme entsprechend eingestellt werden.

7.2 Entwässerungsverhalten

Das Entwässerungsverhalten zeigt die Bedeutung der abgeschlossenen Pelletflockenbildung in Hinblick auf die Struktur. Nach dem Abschluss der Pelletierungsflockung liegt der Feststoff in Form eines Haufwerkes mit einem großporigen Kapillarsystem vor. Der erste Schritt der Entwässerung kann demzufolge mittels der Schwerkraftfiltration erreicht werden, z. B. Pelletierungsflockung in Kombination mit einer Siebbandpresse (Seihzone). Je größer die Durchlässigkeit des Haufwerkes ist, desto schneller kann die Flüssigkeit ablaufen. Die verbliebene Flüssigkeitsmenge sowohl in den Aggregaten, als auch in den Kapillaren muss nachfolgend mechanisch entfernt werden [9].

Die Entwässerungsuntersuchungen wurden in der offenen Filternutsche in Anlehnung an den Versuchsaufbau in der Abbildung 3.16 durchgeführt. Die Durchströmungszeit ist prinzipiell auf die Qualität des Filterkuchens nach entsprechender Konditionierungsmethode zurückzuführen (Abb. 7.2). Einen zusätzlichen Nachweis der hervorragenden Filterkuchenstabilität der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur liefert ebenfalls die Abbildung 5.6a.

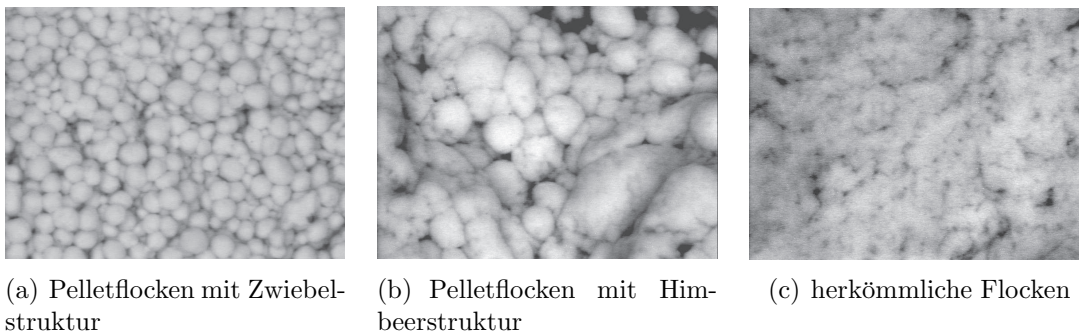


Abbildung 7.2: *Struktur des Filterkuchens während der Schwerkraftentwässerung*

Die Abbildung 7.3 präsentiert die Wasserabsenkung durch den Filterkuchen aus den Pelletflocken mit Zwiebelstruktur. Die Resultate zeigen, dass die Entfernung des freien Zwischenraumwassers in Sekunden erfolgen kann. Auf Grundlage der *Re*-Zahlen der Packungsdurchströmung im Bereich von $Re = 50$ für 40 *U/min* bis *Re*

= 80 für 20 U/min lässt sich ableiten, dass diese Filtration durch Trägheitseffekte geprägt ist. Die Schwankung der Werte ist auf die unzureichende Messgenauigkeit der Zeitaufnahme in den betrachteten Zeiträumen zurückzuführen.

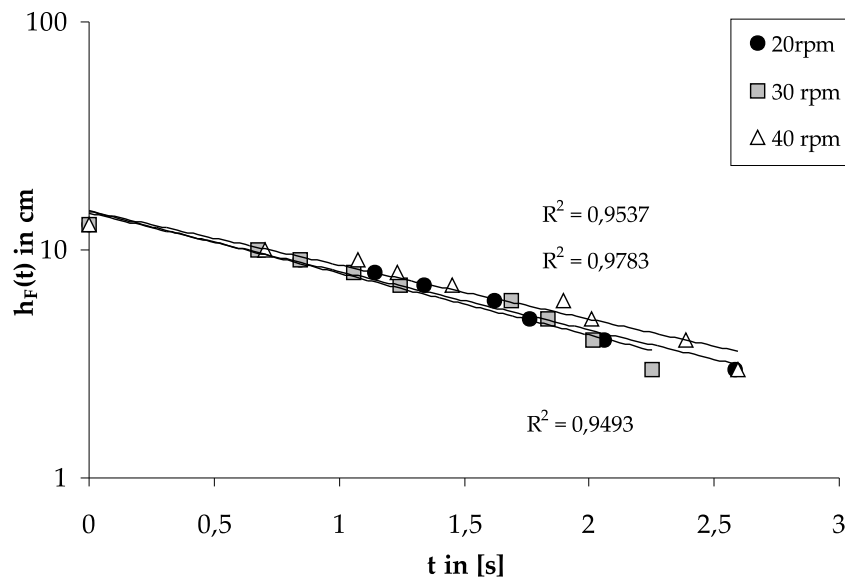


Abbildung 7.3: Schwerkraftentwässerung der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur; C-498. Das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,97$; (Mittelwert für alle Exponentiellfunktionen)

Aus dem Vergleich der Entwässerungszeiten in Abbildungen 7.4 und 7.5 geht hervor, dass die Modifikation der Aggregatstrukturen während der Pelletierungsflockung eine erhebliche Verbesserung der Durchströmung nach sich zieht. Der Filterkuchen aus konventionellen Flocken zeigt eine verstärkte Verdichtung (kompressibler Filterkuchen) und hemmt die Wasserabgabe im Vergleich zum Filterkuchen aus Pelletflocken mit Himbeerstruktur.

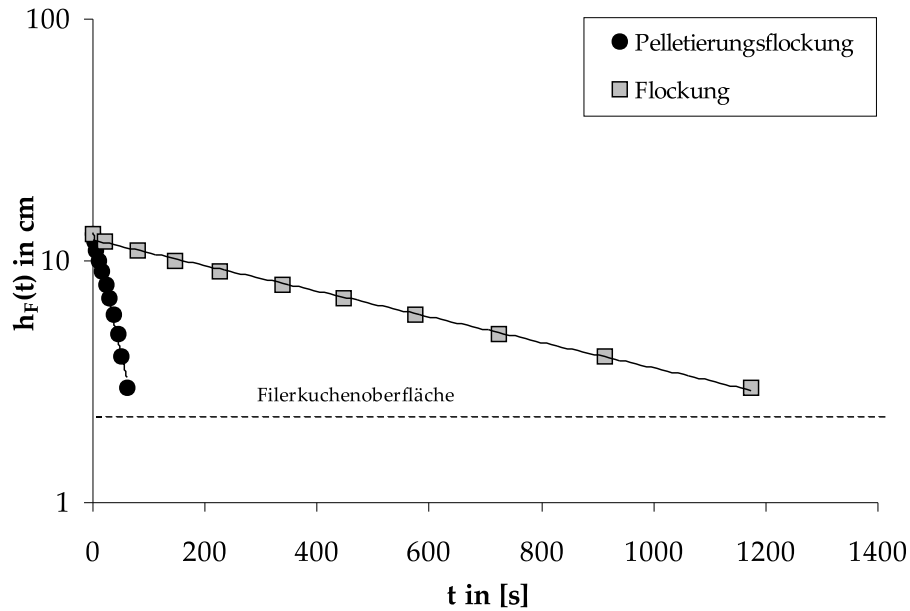


Abbildung 7.4: Schwerkraftentwässerung der Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus Kaolin; hergestellt bei 22 U/min, 30 min, FM CF 2501, 2 kg_{FM}/t_{FS}

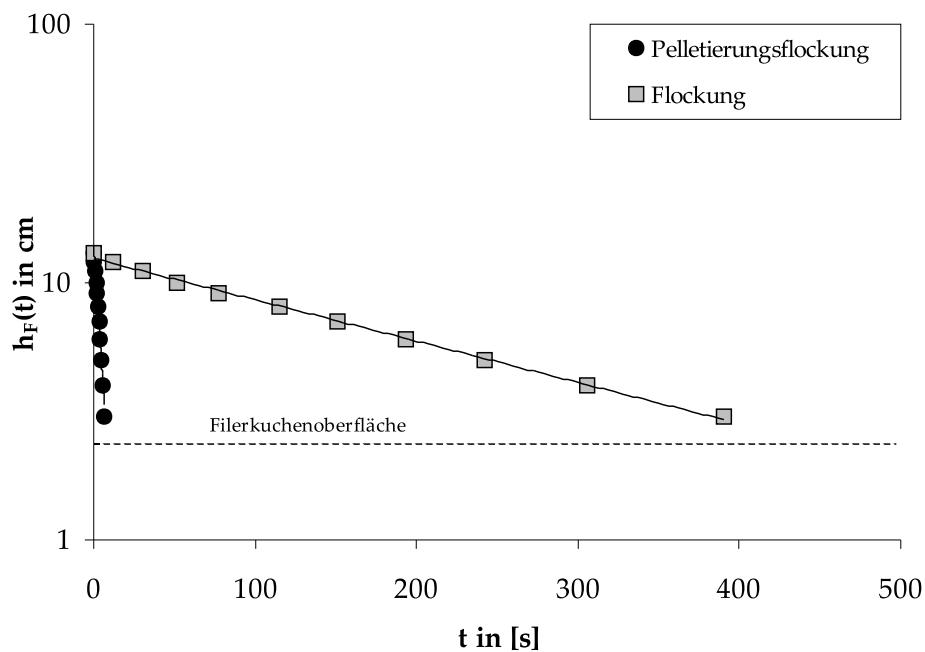


Abbildung 7.5: Schwerkraftentwässerung der Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus Eisenhydroxidschlamm; hergestellt bei 22 U/min, 30 min, FM BC 611, 2 kg_{FM}/t_{FS}

7.3 Schlammvolumenindex

Der Schlammvolumenindex (SVI) wurde als ein zusätzliches Maß zur Bewertung der aus der Pelletierungsflockung resultierenden Vorteile für Schlammkonditionierung herangezogen. Die Ergebnisse zeigen, dass 1 g der Pelletflocken um mindestens 20 % weniger Volumen als entsprechende Flocken einnimmt (Tab. 7.1).

Tabelle 7.1: Schlammvolumenindex von pelletiertem und konventionell konditioniertem Schlamm

	SVI_{Pellet}	$SVI_{konv.}^1$	Drehzahl	FM-Konz.
	ml/g	ml/g	U/min	kg_{FM}/t_{FS}
Kaolin	4,1	5,3	22	2
Eisenhydroxid	14,8	20,1	22	2
Faulschlamm	50	Schwimmschlamm	18	15

7.4 Einordnung der Pelletierungsflockung in die Schlammbehandlungskette

Ein Reaktor zur Pelletierungsflockung sollte als Vorstufe einer maschinellen Entwässerungsvorrichtung eingesetzt werden. Aus der Literatur sind Kombinationen mit einer Filterbandpresse bekannt [63, 108]. Andere Möglichkeiten stellen die Druck- und/oder Vakuumentwässerung dar [49]. Dabei berichten die Autoren über die Steigerung des TR-Gehaltes vom pelletierten Schlamm im Vergleich zu konventionell geflockter Suspension.

Der erprobte Kegelreaktor arbeitet auf der Grundlage eines Batch-Eindickers, deshalb bietet sich beispielsweise als eine anschließende Entwässerungsstufe eine Kammerfilterpresse an, die ebenfalls chargenweise arbeitet. Diese Möglichkeit wurde am Beispiel von pelletiertem Spülschlamm erprobt. Die Pelletflocken konnten am Bodenauslass über eine Membranenpumpe in die Kammerfilterpresse² gepumpt und entwässert werden. In der Nachpresszeit der Membranen und der Entleerungszeit kann der Reaktor erneut beaufschlagt und betrieben werden.

Wegen der begrenzten Schlammverfügbarkeit konnten nur einige Versuche durchgeführt und mit einem geflockten Schlamm verglichen werden. Daher sollen die in der Tabelle zusammengestellten Werte als potenzielle Verbesserung betrachtet werden.

²Mit dem Reaktorinhalt (10 l, TR = 1%) konnte eine Kammer mit Volumen von 0,335 l gefüllt werden.

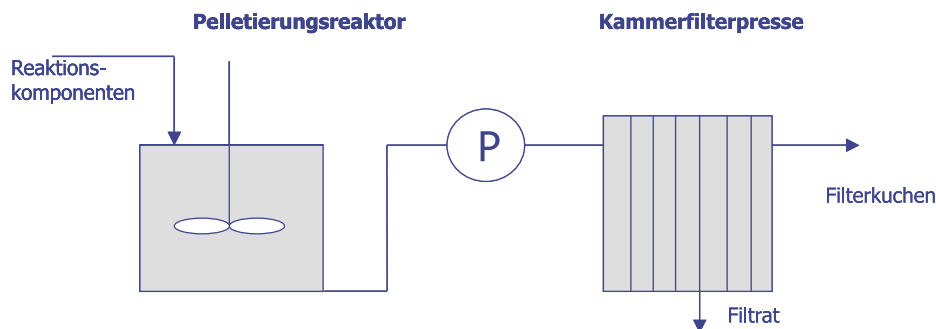


Abbildung 7.6: Möglicher Einsatz der Pelletierungsflockung in der Schlammbehandlungskette

Tabelle 7.2: Trockenrückstand des in der Kammerfilterpresse entwässerten Spülschlammes, $p = 8 \text{ bar}$

Entwässerungszeit	TR (nicht pelletiert)	TR (pelletiert)
in min	in %	in %
30	17,5	21,8
45	-	21,5
60	22	21,6

Die Ergebnisse deuten auf die Zeiteinsparung in der mechanischen Entwässerungslinie, wenn ein Schlamm in Form von stabilen, eingedickten Pelletflocken vorliegt. Die schnellere Entwässerung lässt sich generell auf einen höheren SVI, eine höhere Durchlässigkeit und eine niedrigere Kompressibilität des Schlammes zurückführen. Der Unterschied im TR-Gehalt nach 30 *min* führt zu Konsistenzunterschieden des Filterkuchens. Mit TR = 17-18 % ist der Filterkuchen noch feucht und schmierig und bei TR = 22 % stichfest.

7.5 Ergänzende Anmerkungen

Die erprobte Prozessführung konzentrierte sich auf eine diskontinuierliche Fahrweise, da die Herstellung der Pelletflocken eine gewisse Verweilzeit (Verdichtungszeit) erfordert. Diese Verfahrensweise beschränkt momentan die Auswahl möglicher Entwässerungsmaschinen. Weitere Untersuchungen sollten sich daher mit einer kontinuierlichen Umsetzung der Pelletierungsflockung befassen.

Darüber hinaus müssen die Fragen der Maßstabsübertragung geklärt werden. Eine effiziente Pelletierungsflockung setzt eine adäquate Reaktorgeometrie mit einem abgestimmten Energieeintrag voraus. Trotz des vorrangigen Einflusses der Intensität der Mikroturbulenz auf die Kollisionsvorgänge und der Unabhängigkeit der Ne -Zahl von der Re -Zahl im relevanten Drehzahlbereich, spielt die Pelletierfläche eine ent-

scheidende Rolle. Vergleichende Untersuchungen ergaben, dass ein herkömmlicher Rührkessel mit 3 Strombrechern und der gleichen Dissipationsrate wie der Kegelreaktor für die Pelletierungsflockung ungeeignet ist [99]. Aus diesem Grund ist das Maßstabsübertragungsgesetz $P/m = \textit{idem}$ auf die Pelletierungsreaktoren nicht direkt anwendbar.

Eine weitere Limitierung in der Anwendung der Pelletierungsflockung stellt die Feststoffkonzentration der konditionierten Suspension dar. Das Verfahren lässt sich bereits ab sehr niedrig konzentrierten Suspensionen realisieren, wobei hier die Aufkonzentrierung der Feststoffmasse in Aggregaten eine Zeitspanne von einigen Stunden bis einige Tagen in Anspruch nehmen kann [89]. Ab ungefähr 2-3%iger Feststoffkonzentration (je nach Schlammart) entstehen zunehmend immer schlechter strukturierte Pelletflocken. Der Grund dafür ist der Platzmangel für die Umsetzung der mechanischen Synärese (Abb. A.15).

Weiterhin ist die Handhabung der fertigen Pelletflocken vor der anschließenden Entwässerung zu beachten. Die Aggregate müssen möglichst schonend aus dem Pelletierungsreaktor transportiert werden, um ihre Zerstörung zu vermeiden. Lange Transportwege oder ungeeignete Pumpentechnik können die Pelletflocken insofern beschädigen, dass die Durchlässigkeit des Filterkuchens vermindert wird.

8. Übergreifende Diskussion

Mit dem Ziel einer komplexen Analyse modifizierter Flockenaggregate wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Grundlagenforschung zum Prozess der Pelletierungsflockung betrieben. Dabei lagen die Schwerpunkte erstens auf der Darstellung der Pelletierungsflockung als Schnittmenge aus zwei Verfahrenstechniken (Flockung und Pelletierung), zweitens auf der Untersuchung eines der Grundmodelle der Pelletierungsflockung (Parallelsystem mit Zwiebelstruktur) und seiner erweiterten Definition (Himbeerstruktur) und drittens auf der praxisrelevanten Betrachtung der Pelletierungsflockung. Insgesamt schließen die gesammelten Erkenntnisse die Informationslücken der Literaturstudie, grenzen die Matrix der Prozessparameter ab und zeigen die Optimierungspotentiale der Suspensionskonditionierung auf.

Die Resultate der theoretischen Betrachtungen sowie die Erfassung grundlegender Zusammenhänge in der Pelletierungsflockung an Beispielen der Modellsuspension und der realen Schlammsysteme sind im Folgenden zusammengefasst diskutiert.

Schnittmenge

Die entgültige Gestalt und Struktur der Pelletflocken sind das Resultat mehrerer Teilprozesse, die sich aus der Flockungstechnik und der Agglomerationstechnik ableiten lassen.

Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Primärteilchen rufen in Suspensionen eine Abstoßung hervor und verhindern eine Aggregation. Die verwendeten Suspensionen weisen eine negative Oberflächenladung auf, die entsprechend nachgewiesen wurde (Tab. 3.1). Für die effiziente Pelletierungsflockung wurden langkettige, organische Polymere auf Acrylamidbasis verwendet, die aufgrund ihrer Moleküllänge und der Biegungsflexibilität zur Erzeugung großer Flockenstrukturen beitragen. Die Flockungsmittel verbinden die Teilchen gemäß des Modells der Brückenbildung, wobei zusätzlich die Ladungsneutralisation zwischen den entgegengesetzten Ionengruppen eine Rolle spielt.

Die Flockungsmechanismen werden durch den orthokinetischen Energieeintrag ausgelöst. Dieser Eintrag erfolgt durch die Rührerwerke (Kegelreaktor) oder durch Bewegung der gesamten Apparatur (Drehrohrreaktor). Für die Pelletierungsflockung ist die turbulente Strömung des Übergangsbereiches relevant. Dies konnte anhand

der visuellen Auswertung der Strömungsbilder (Drehrohrreaktor), sowie der Drehmomentenmessung (Kegelreaktor) nachgewiesen werden.

Eine derartige Strömung stellt sich im Bereich der Drehzahlen 20 bis 30 U/min ein und ermöglicht es, die Pelletflocken weitestgehend zu verdichten und zu formen, ohne ihre Struktur vorzeitig zu zerstören. Des Weiteren wird der Energieeintrag in Form der Energiedissipationsrate ε in der Gleichung $d_{FL,max} = C \cdot \varepsilon^{-b}$ als Modellgröße zur Beschreibung der maximal erreichbaren Aggregatabmessung (Pelletflocke) verwendet (Abb. 5.4), (Abb. 6.2), (Abb. 6.21).

Der Einfluss der Agglomerationstechnik auf die Pelletierungsflockung lässt sich in erster Linie in der Reaktorgestaltung erkennen. Charakteristisch für die Pelletierungsflockung sind die Reaktoren mit einer vorhandenen Pelletierfläche. Der Drehrohrreaktor besitzt geometrische Analogien mit der Pelletiertrommel und der Kegelreaktor mit dem Pelletierteller, wobei letzterer zusätzlich über ein großflächiges Rührwerk verfügt.

Die in der Agglomerationstechnik definierten Wachstumsmodelle der grünen Pellets lassen sich ebenfalls auf die Pelletflocken übertragen. Somit entspricht die Anlage der Zwiebelstruktur und die Koaleszenz der Himbeerstruktur.

Die Entstehung der Pelletflocken ist stark mit den Verdichtungseffekten infolge der mechanischen Synärese verbunden. Die Verformung bewirkt im Inneren der Agglomerate das Umordnen der Partikel und die Abnahme der Porosität entsprechend der Gleichung $\frac{d\varepsilon_P}{dt} = -k^* \cdot \varepsilon(\varepsilon_P - \varepsilon_{P,min})$. Ähnlich wie im Falle der grünen Pellets erreichen die Pelletflocken während der Verdichtung in Flüssigkeit eine minimale, prozessabhängige Porosität $\varepsilon_{P,min}$ (Abb. 6.12). Nachdem die maximale Verdichtung erreicht wird, führt ein weiterer Energieeintrag zur Zerstörung (Bruch, Abrasion). Die fehlende Trübung bei gleichzeitiger Abnahme der Aggregatgrößen infolge der verlängerten Pelletierzeit legt den Schluss nahe, dass die Pelletflocken in Fragmente brechen und neue, kleine Pelletflocken bilden. Diese Aussage gilt für die in der Pelletierungsflockung optimale FM-Konzentration.

Die Pelletflocken zeigen ebenfalls Formähnlichkeiten mit den Agglomerationsprodukten. Am Ende einer erfolgreichen Pelletierungsflockung liegen kugelnähe Aggregate mit Rundheitswerten zwischen 1 und 1,3 mit relativ engen Partikelgrößenverteilungen (Abb. A.5), (Abb. A.16) vor.

Schlussfolgerungen aus der Literaturstudie - Erweiterung der Definition des Parallelsystems

Neben den genannten Gesichtspunkten, die in der Pelletierungsflockung Gültigkeit besitzen, existieren verfahrensspezifische theoretische Betrachtungen. Dazu gehören die mechanische Synärese (Verdichtungsarbeit), die infolge der Roll- oder/und Kollisionstechnik umgesetzt wird sowie die Pelletflockenbildungsmodelle: Seriensystem und Parallelsystem.

Das Seriensystem zeichnet sich durch nacheinander folgende Flockung und mechanische Syneräse aus. Die erzeugten Aggregate können als Flockenpellets bezeichnet werden. Ihre endgültige Erzeugung verläuft infolge der Pelletierung einer im Vorfeld abdekantierten Schlammmasse, außerhalb der flüssigen Phase. Dieses System blieb außerhalb der Betrachtungen.

Die Entstehung der Aggregate in der Flüssigkeit durch gleichzeitiges Anwachsen und Verdichten entspricht dem Parallelsystem. Des Weiteren setzt die Definition von YUSA voraus, dass die entstandenen Pelletflocken die Zwiebelstruktur mit einer zentralen Mutterflocke aufweisen. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist diese Struktur für die mechanischen Strukturkennwerte (niedrige Porosität, hohe Stabilität) optimal und viele Quellen berichten von der Umsetzung des schichtförmigen Aufbaus während der Pelletierungsflockung.

Nach der Literaturstudie und den gesammelten Erfahrungen mit der Pelletierungsflockung wurde die These aufgestellt, dass die gleichzeitige Flockung und mechanische Synärese nicht zwangsläufig zu der Zwiebel-Struktur der Pelletflocken führen. Aufgrund der zufälligen Natur des Flockungsprozesses weisen die entstandenen Pelletflocken eine ungeordnete Innenstruktur auf, bezeichnet als Himbeerstruktur. Aufgrund dieser Schlussfolgerung wurden die verfügbaren Berichte zur Pelletierungsflockung nach der erweiterten Definition des Parallelmodells erneut den Grundmodellen zugewiesen (Abb. 2.20).

Das theoretische Parallelmodell von YUSA, gekennzeichnet durch das Wachstum von diskreten Einzelpartikelschichten, wurde nach der Ausarbeitung einer geeigneten Herstellungsmethodik mit Hilfe der Modellsuspension umgesetzt. Die Pelletflocken zeichnen sich durch hervorragende Strukturkennwerte aus. Der Kontroll- und der Zeitaufwand sowie die sekundäre Flockenbildung machen jedoch die im Abschnitt 3.2.2.1 beschriebene Prozessführung unwirtschaftlich. Durch die gleichzeitige Vermengung der Suspension mit einer optimalen FM-Menge und die Anpassung relevanter Prozessparameter (Drehzahl, Pelletierzeit) entstehen Pelletflocken mit ähnlichem Erscheinungsbild, wie jene mit Zwiebelstruktur jedoch mit unterschiedlichem strukturellen Aufbau (Abb. 8.1). Die himbeerartige Entstehungsgeschichte der Pelletflocken wurde für alle untersuchten Schlämme nachgewiesen (Abb. 6.26) (Abb.

6.27). Hierbei wurde festgestellt, dass diese Struktur für spezifisch schwere Schlämme (Kaolin, Eisenhydroxid) ein Zwischenstadium ist. Am Ende zeigen die Pelletflocken einen gleichmäßigen, geschlossenen Aufbau der Innenstruktur. Im Gegensatz dazu behalten die Pelletflocken aus leichten Schlämmen (Spülschlamm, Faulschlamm) ihren Cluster-Cluster-Aufbau im Endstadium der Formgebung bei.

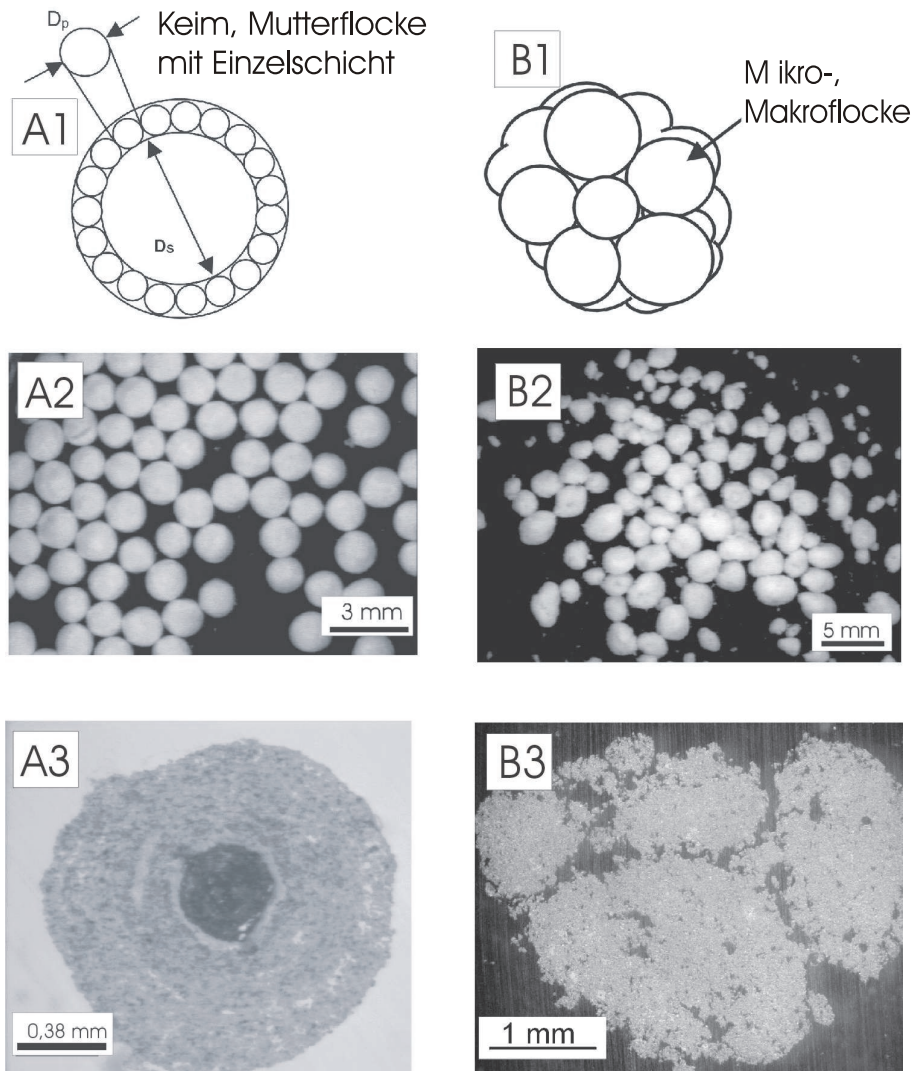


Abbildung 8.1: Gegenüberstellung der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Prozessführung; Zwiebelstruktur (abwechselnde Komponentenenzugabe) und Himbeerstruktur (optimale Komponentenmischung): A1 - Schichtenmodell, A2 - Kaolin-Pelletflocken mit Zwiebelstruktur, A3 - innere Zwiebelstruktur, B1 - Himbeermodell, B2 - Kaolin-Pelletflocken mit Himbeerstruktur, B3 - innere Himbeerstruktur (3 min)

Die zur Strukturcharakterisierung herangezogene Kennzahl auf der Basis der fraktalen Dimension bewegt sich im Bereich des möglichen Maximums von 3. Dieser Wert bedeutet ein oberflächengesteuertes Wachstum und bestätigt somit die optischen Befunde (Abb. 6.10), (Abb. A.13).

Eigenschaften der Pelletflocken im Bereich der Parametermatrix

Eine erfolgreiche Pelletierungsflockung in Hinblick auf die stabilen Pelletflocken mit hoher Dichte bei einem klaren Überstandswasser erfordert die Einstellung der optimalen Betriebsparameter. Hier handelt es sich u. a. um die Flockungsmittelkonzentration, die Drehzahl und die Beanspruchungszeit der Pelletflocken. Die Parameter lassen sich geringfügig variieren, eine Unterschreitung bzw. Überschreitung der Sollwerte führt in der Regel zum Misslingen der Pelletierungsflockung.

Der Einfluss der FM-Konzentration wirkt sich auf die Pelletierungsflockung wie folgt aus: Eine Unterdosierung verursacht eine partielle Destabilisierung und Flockung, führt jedoch nicht zur Pelletflockenausbildung. Es fehlen die polymeren Partikelverbindungen. Eine Überdosierung hat sterische Effekte zur Folge. Die Steigerung der FM-Konzentration im Bereich der Pelletflockenbildung bewirkt die Bildung von größeren Aggregaten (Abb. 6.1), (Abb. 6.17) und die Erhöhung der Dichte (Abb. 6.11), (Abb. 6.28).

Die erzielten Dichten der Pelletflocken übersteigen die aus der Literatur bekannten Dichten der Flockenaggregate (Abb. 6.31), (Abb. A.11). In Kombination mit den erreichten Größen weisen die Pelletflocken vorteilhafte Eigenschaften gegenüber den konventionellen Flocken auf. Daraus ergeben sich schnellere Sedimentationsgeschwindigkeiten und folglich die Dimensionierung kleinerer Anlagen zur Fest-Flüssig-Trennung.

Trotz der kompakten Erscheinung der Pelletflocken bestehen sie überwiegend aus wassergefüllten Porenräumen. Im Falle der Kaolin-Pelletflocken mit Zwiebelstruktur beträgt die Porosität weniger als 80% und die Poren gleicher Größenordnung können der Mikroporosität zugeordnet werden. Die Porosität der fertigen Kaolin-Pelletflocken mit Himbeerstruktur liegt bei 87%. Dabei wird die Porosität in zwei Porositätspopulationen unterteilt; Makro- und Mikroporosität. Die Makroporen entstehen als Verbindungslücken zwischen den Bauteilen der letzten Aggregationsstufe und werden während der mechanischen Synärese nahezu vollständig komprimiert (Abb. 6.14). Die gleichen Tendenzen in der Reduktion der Makroporen zeigen die Pelletflocken aus realen Schlammsystemen.

Die Pelletierungsflockung erfordert, wie bereits zuvor erwähnt, das Zusammenspiel einer moderaten Mischung und der Pelletierzeit. Die Mischintensität ist deutlich geringer verglichen mit der von Flockungsreaktoren. Sie muss so eingestellt werden, dass einerseits die Ablagerungseffekte und andererseits die vorzeitigen Zerstörungseffekte vermieden werden. Die optimale Drehzahl wird an das jeweilige Schlammsystem experimentell unter Berücksichtigung der gewünschten Pelletflockeneigenschaften ermittelt. Für die untersuchten Schlämme in beiden Reaktoren wurde der

Drehzahlbereich von 20 bis 30 U/min als geeignet gefunden. Diese Mischintensität stimmt mit den in Literatur berichteten Werten überein. Eine geringfügige Steigerung der Drehzahl bringt in der Regel eine Dichteerhöhung (bis zu einem maximalen, prozessabhängigen Wert) und die Abnahme der Pelletflockengröße. Die Beanspruchungszeiten, die zur Erzeugung der Pelletflocken notwendig sind, wurden bis zu 30 min als ausreichend bewertet. Darüber hinaus findet keine signifikante Verfestigung der Aggregate mehr statt, und der Formgebungsprozess ist abgeschlossen.

Bewertung des Verfahrens

Die Relevanz der Pelletierungsflockung für die praktische Anwendung äußert sich in der Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften der Aggregate. Daraus ergeben sich die Verbesserungen in der Flockenstabilität bedingt durch höhere Dichten, kürzere Entwässerungszeiten und einen geringeren Schlammvolumenindex.

Die erprobte Verfahrensweise eignet sich bislang für eine quasi-kontinuierliche Anwendung z. B. in Kombination mit einer Kammerfilterpresse. Dabei muss auf einen schonenden Transport der Pelletflocken in die Entwässerungsvorrichtung geachtet werden.

Die Maßstabsübertragung muss vorwiegend auf den praxiserprobten Konstruktionsansätzen basieren. Dabei stellt die Feststoffkonzentration der Suspension eine Limitierung in der Einsatzmöglichkeit der Pelletierungsflockung.

9. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation stellt die Fortsetzung sowie zielgerichtete Ergänzung der Arbeiten auf dem Gebiet der Pelletierungsflockung dar. Das Grundprinzip der Pelletierungsflockung konnte mittels mehrerer Suspensionssysteme realisiert werden.

Die Entstehung der runden, dichten und stabilen Pelletflocken ist auf die Strukturbildungsphänomene bereits während der Konditionierungsphase zurückzuführen und wird durch die Einstellung einer optimalen Kombination der Prozessparameter bedingt. In diesem Zusammenhang müssen die Feststoff- und Flockungsmittelkonzentration, der Energieeintrag sowie die Verweilzeit berücksichtigt werden. Mit der Wahl einer adäquaten Reaktorkonstruktion ist eine einfache und zuverlässige Betriebsführung anzustreben. Der Konstruktionsansatz des Kegelreaktors erwies sich im Gegensatz zum Drehrohreaktor als betriebsfreundlicher und für alle untersuchten Stoffsysteme einsetzbar.

Die Prozessführung ist für die strukturbildenden Phänomene ausschlaggebend. Auf der Basis der ausführlichen Literaturrecherche und einer problemorientierten Bewertung wurde eine Erweiterung der Strukturkonzepte im Rahmen des Parallelsystems postuliert und in der Abhängigkeit von der Prozessführung realisiert. Neben dem aus der Theorie der Pelletierungsflockung bekannten Modell der Zwiebelstruktur wurde eine Himbeerstruktur der Pelletflocken vorgeschlagen.

Es wird gezeigt, dass infolge der überwiegend in der Literatur beschriebenen Prozessführung durch optimale Vermischung der Suspension mit einem Flockungsmittel keine Zwiebelstruktur, sondern ein als Himbeerstruktur bezeichneter Aufbau von Pelletflocken entsteht.

Pelletflocken mit Zwiebelstruktur konnten lediglich in einem sehr aufwändigen Herstellungsprozess durch die Portionierung der Reaktionskomponente erzeugt werden. Zwar stellt die Zwiebelstruktur der Aggregate ein durch Flockung erreichbares verfahrenstechnisches Optimum dar, ihre Umsetzung erfordert jedoch einen unververtretbaren Zeit- und Prozesssteuerungsaufwand.

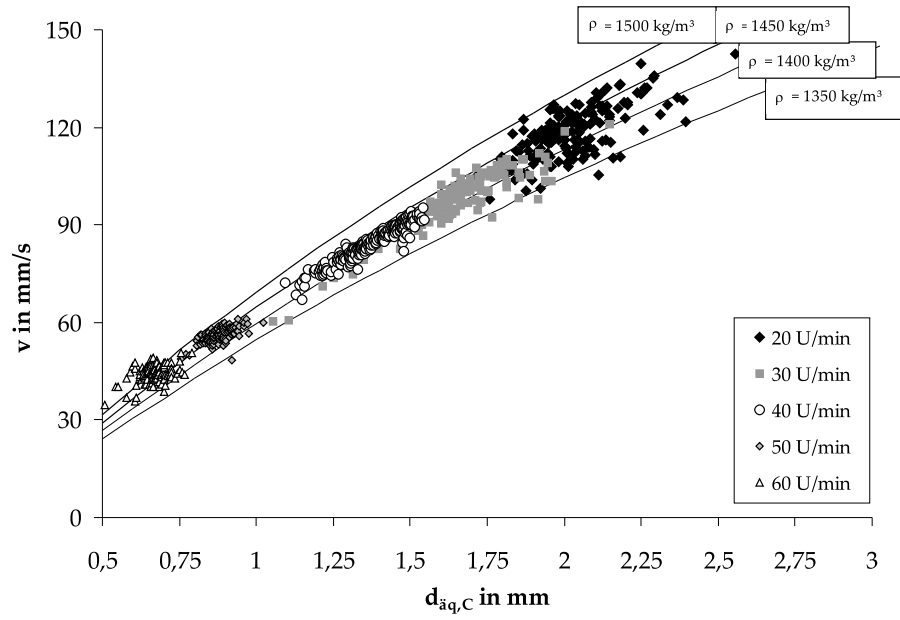
Die Pelletflocken mit Himbeerstruktur stellen einen gelungenen Kompromiss zwischen den technologisch relevanten Parametern wie Dichte, Stabilität, Partikelgrößenverteilung und dem prozessrelevanten Parameter wie die Betriebszeit dar. Er-

wartungsgemäß besitzen derartige Pelletflocken verbesserte Eigenschaften gegenüber den herkömmlichen Flocken und lassen ein Optimierungspotenzial in der Suspensionskonditionierung erwarten.

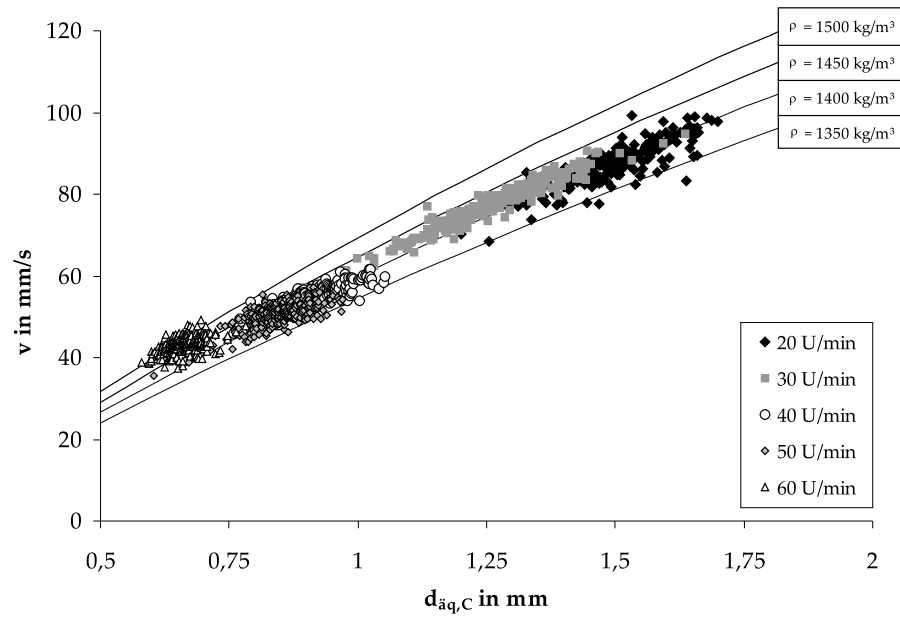
A. Anhang

Tabelle A.1: Exemplarische Auswertung der Bildanalyse für Pelletflocken aus Kaolin mit Zwiebelstruktur; Drehrohrreaktor, C-498, nach 120 Schichten

Number	Area (mm ²)	X FCP	Y FCP	Roundness	EquivDiam (mm)
1	0,887	396	88	1,148	1,062
2	1,699	337	99	1,148	1,471
3	2,592	259	106	1,072	1,816
4	1,796	215	112	1,12	1,512
5	2,344	571	113	1,134	1,727
6	1,199	133	116	1,085	1,236
7	2,153	449	117	1,148	1,656
8	2,064	631	137	1,142	1,621
9	2,045	720	149	1,067	1,613
10	2,329	511	151	1,182	1,722
11	2,328	387	152	1,172	1,722
12	2,421	330	161	1,128	1,756
13	2,581	242	169	1,067	1,813
14	1,998	112	170	1,049	1,595
15	2,152	175	170	1,054	1,655
16	2,11	40	171	1,023	1,639
17	2,862	580	185	1,177	1,909
18	2,927	451	195	1,069	1,93
19	1,862	520	208	1,159	1,54
20	1,936	355	211	1,104	1,57
21	4,47	653	223	1,119	2,386
22	2,376	286	227	1,089	1,739
23	2,528	78	229	1,07	1,794
24	2,494	140	235	1,066	1,782
25	2,567	215	235	1,073	1,808
26	2,228	572	249	1,14	1,684
27	1,912	472	254	1,107	1,56
28	2,469	418	256	1,116	1,773
29	2,168	349	271	1,119	1,661
30	2,221	713	272	1,133	1,682
31	2,176	44	286	1,032	1,664
32	2,21	114	287	1,077	1,677
33	2,035	249	287	1,169	1,61
34	2,125	180	291	1,088	1,645
35	2,572	634	291	1,09	1,809
36	2,075	523	300	1,115	1,625
37	2,718	442	321	1,058	1,86
38	2,208	375	326	1,098	1,677
39	2,227	303	327	1,058	1,684
40	2,918	730	344	1,055	1,928
41	1,678	667	347	1,102	1,462
42	2,696	69	351	1,021	1,853
43	2,591	141	351	1,063	1,816
44	1,727	557	356	1,07	1,483
45	4,259	213	368	1,077	2,329
46	2,464	496	371	1,118	1,771
47	2,243	424	381	1,081	1,69
48	2,529	343	388	1,06	1,794
49	2,69	618	398	1,106	1,851
50	2,271	700	406	1,098	1,7

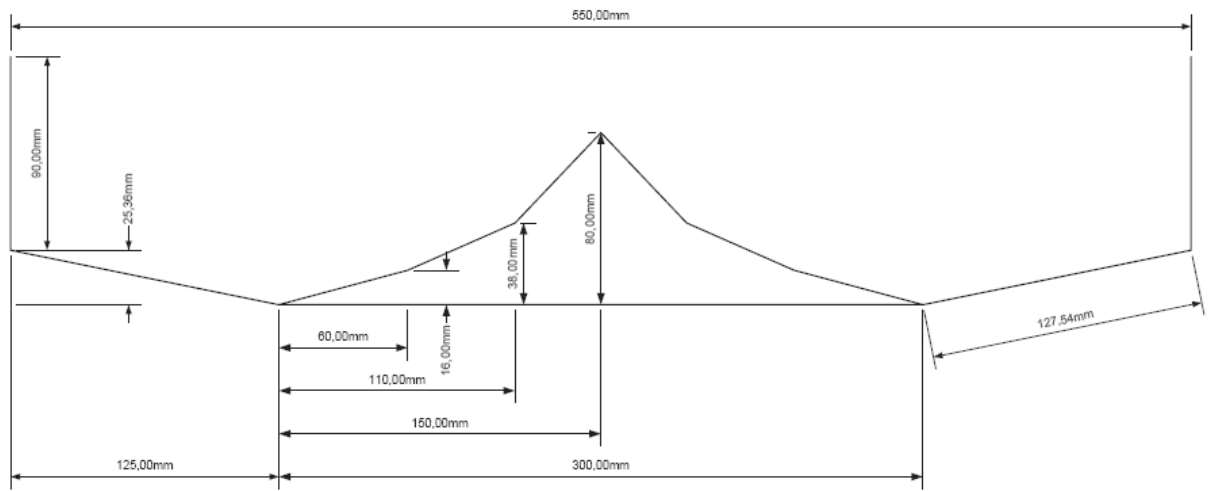


(a) C-498

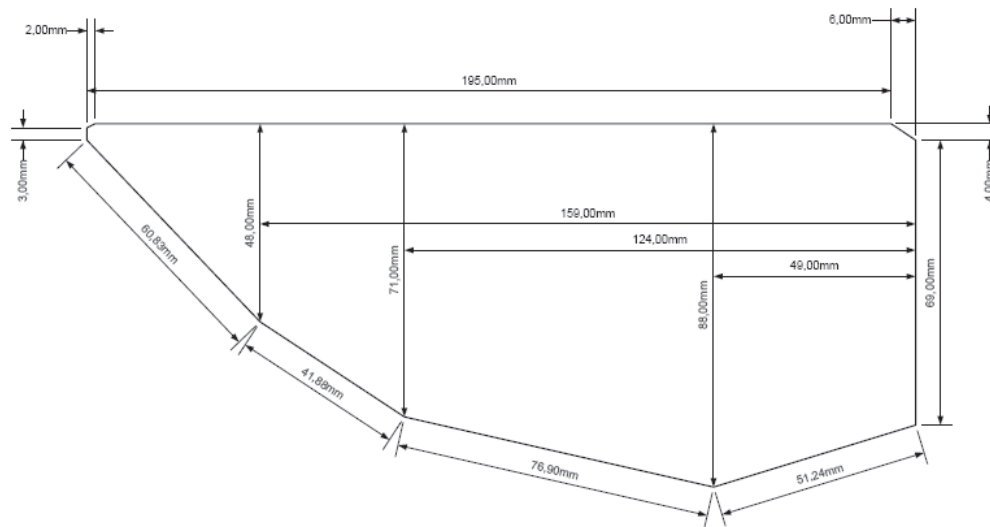


(b) Z-7692

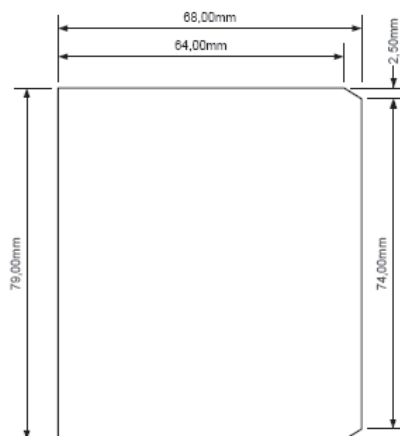
Abbildung A.1: Sedimentationsgeschwindigkeit der Pelletflocken mit Keim nach abgeschlossenem Wachstum in Abhängigkeit vom flächenäquivalenten Durchmesser der Pelletflocken und der Drehzahl. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Sedimentationsgeschwindigkeiten der idealen Kugel mit der angegebenen Dichte (Drehrohrreaktor).



(a) Kegelreaktor

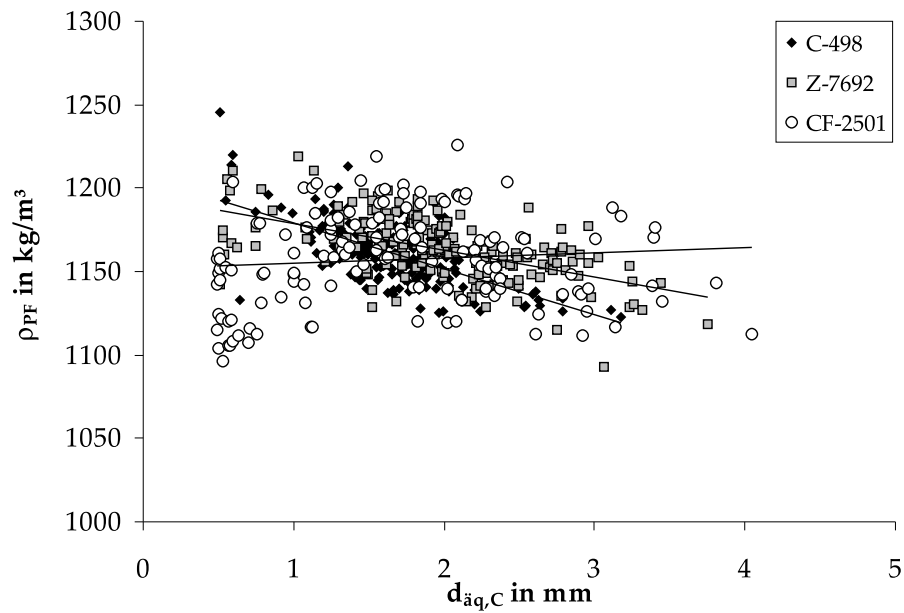


(b) Rührerblatt

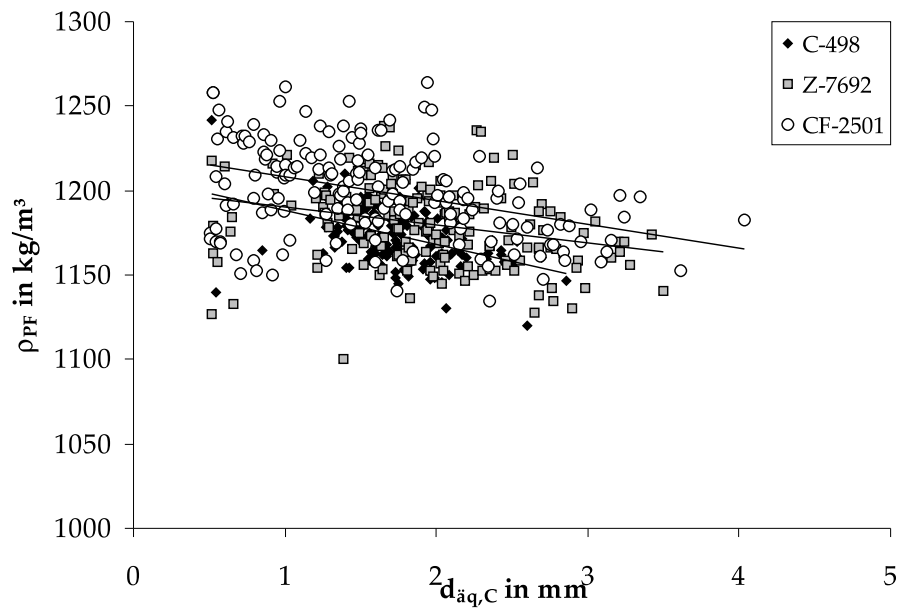


(c) Stromstörer

Abbildung A.2: Technische Zeichnung des Kegelreaktors; ohne Maßstab



(a) 10 min



(b) 30 min

Abbildung A.3: Einschätzung der Pelletierungsflockung im Kegelreaktor anhand der Dichte bei verschiedenen Flockungsmitteln

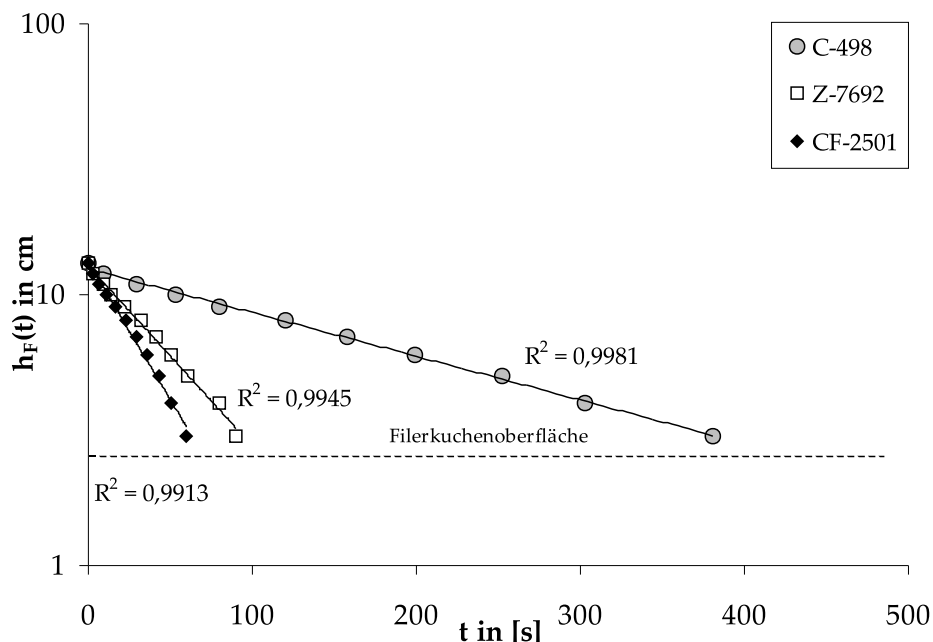


Abbildung A.4: Schwerkraftentwässerung des Kaolinschlammes in Abhängigkeit vom Flockungsmittel; Pelletflocken mit Himbeerstruktur hergestellt bei 22 U/min, 30 min, 2 kg_{FM}/t_{FS}

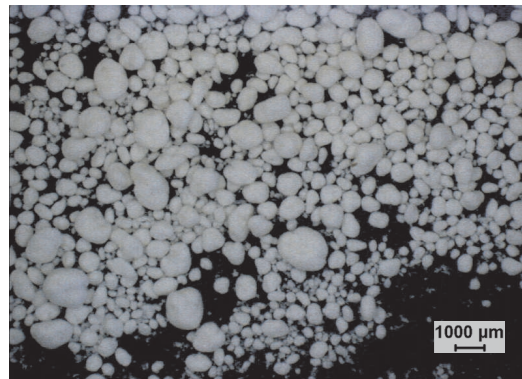
Tabelle A.2: Einschätzung der Pelletierungsflockung im Kegelreaktor anhand der Trübung und visuellen Beobachtungen (22 U/min, 30 min)

FM	Trübung ^a		Beobachtungen nach 30 min
	10 min	30 min	
C-498	17	18	kantige Pelletflocken sehr viel Feinanteil Bodenablagerungen
Z-7692	8	4	runde, glatte Pelletflocken wenig Feinanteil wenig Bodenablagerungen
CF-2501	8	4,6	runde, glatte Pelletflocken wenig Feinanteil kaum Bodenablagerungen

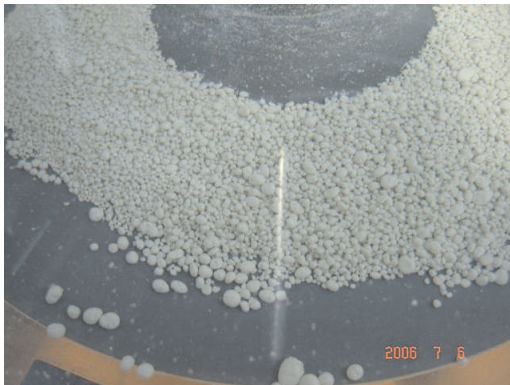
^aDie Trübung wurde nach 3 min, nachdem das Überstandswasser abgenommen wurde, mit dem TURBIQUANT 3000 IR der Fa. Merck vermessen. Mit dieser Absetzzeit wurde gewährleistet, dass sich alle Kaolinflocken >60 µm abgesetzt haben und der verbliebene Feinanteil als Erosionserscheinung betrachtet werden kann.



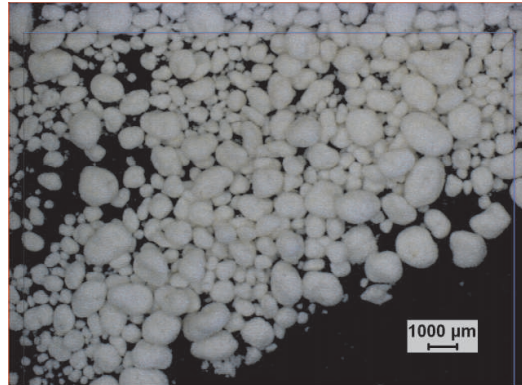
(a) C-498



(b) C-498; Mikroskop



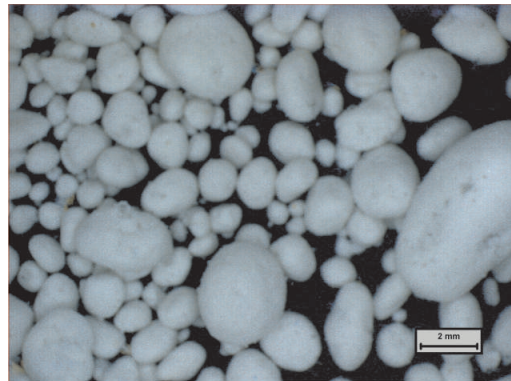
(c) Z-7692



(d) Z-7692; Mikroskop



(e) CF-2501



(f) CF-2501; Mikroskop

Abbildung A.5: Optische Bewertung der Pelletflocken aus dem Kegelreaktor

Tabelle A.3: Exemplarische Auswertung der Sedimentationsanalyse für Pelletflocken aus Kaolin mit Himbeerstruktur; Kegelreaktor, CF-2501, 1,5 kg_{FM}/t_{FS} nach 30 min (1 Versuch)

$d_{äq,C}$ in mm	v in mm/s	Ψ	Re	C_w	ρ in kg/m ³
0,5	14,72	0,992	7,4	5,111	1167,00
0,504	15,6	0,979	8,0	4,807	1175,11
0,505	15,11	0,973	7,8	4,896	1166,90
0,713	28,37	0,906	22,3	2,324	1198,21
0,774	29,31	0,941	24,1	2,213	1185,41
0,843	31,2	0,975	26,9	2,062	1179,71
0,906	32,16	0,902	32,2	1,849	1159,05
0,975	37,83	0,931	39,5	1,643	1182,02
1,007	46,56	0,978	47,8	1,480	1241,08
1,035	45,57	0,943	49,9	1,447	1219,51
1,044	39,7	0,956	43,3	1,563	1178,01
1,061	40,88	0,92	47,1	1,493	1177,45
1,153	51,48	0,982	60,3	1,313	1228,24
1,227	51,16	0,919	68,2	1,237	1199,25
1,232	51,55	0,945	67,1	1,246	1203,10
1,385	58,45	0,959	84,2	1,121	1208,92
1,394	58,35	0,974	83,3	1,126	1207,86
1,397	62,84	0,967	90,6	1,085	1232,03
1,427	59,95	0,965	88,5	1,097	1208,71
1,43	61,8	0,983	89,7	1,090	1220,08
1,44	58,15	0,904	92,4	1,076	1190,72
1,54	64,7	0,955	104,1	1,022	1210,07
1,556	59,85	0,927	100,3	1,039	1180,47
1,598	69,42	0,924	119,8	0,966	1220,21
1,621	72,54	0,974	120,5	0,964	1236,67
1,728	77,79	0,938	143,0	0,902	1239,08
1,731	76,04	0,971	135,3	0,921	1232,81
1,741	69,96	0,955	127,3	0,943	1200,29
1,759	70,12	0,966	127,4	0,943	1199,05
1,765	77,38	0,966	141,1	0,907	1232,73
1,771	70,06	0,901	137,4	0,916	1191,67
1,805	75,21	0,945	143,4	0,901	1213,55
1,858	82,37	0,986	154,9	0,876	1242,16
1,863	75,81	0,93	151,6	0,883	1205,90
1,969	79,1	0,903	172,1	0,844	1202,71
2,022	77,07	0,957	162,5	0,861	1191,08
2,027	79,76	0,924	174,6	0,840	1199,18
2,032	86,83	0,95	185,4	0,823	1231,07
2,078	82,28	0,941	181,3	0,829	1204,17
2,099	80,93	0,904	187,5	0,820	1193,24
2,116	84,54	0,977	182,7	0,827	1211,19
2,162	86,14	0,906	205,1	0,796	1206,51
2,173	84,29	0,94	194,5	0,810	1200,13
2,382	88,7	0,917	229,9	0,768	1191,59
2,433	100,01	0,967	251,1	0,748	1232,62
2,488	94,46	0,96	244,3	0,754	1204,36
2,506	92,73	0,944	245,7	0,753	1195,11
2,599	95,84	0,957	259,8	0,741	1197,70
2,8	100,14	0,962	290,9	0,717	1193,94

Tabelle A.4: Exemplarische Auswertung der Sedimentationsanalyse für Pelletflocken aus Eisenhydroxid mit Himbeerstruktur; Kegelreaktor, FM 611-BC, 3 kg_{FM}/t_{FS}, 22 U/min, nach 30 min

$d_{\text{äq},C}$ in mm	v in mm/s	Ψ	Re	C_w	ρ in kg/m ³
0,723	19,04	0,909	15,1	3,017	1113,418
1,185	35,75	0,973	43,5	1,559	1126,304
1,253	33,71	0,964	43,7	1,554	1105,514
1,457	36,81	0,867	61,7	1,298	1090,091
1,635	42,89	0,941	74,4	1,187	1099,857
1,872	50,86	0,928	102,4	1,030	1106,562
1,943	46,88	0,925	98,3	1,048	1088,419
2,085	51,14	0,903	117,8	0,972	1091,038
2,25	53,84	0,912	132,6	0,928	1089,267
2,295	56,97	0,952	137,1	0,917	1096,921
2,312	54,72	0,915	138,0	0,914	1088,362
2,324	50,34	0,869	134,4	0,924	1074,851
2,346	55,33	0,931	139,1	0,912	1088,763
2,38	48,17	0,842	135,9	0,920	1066,419
2,468	63,29	0,93	167,6	0,852	1103,525
2,513	64,14	0,984	163,5	0,860	1105,377
2,581	62,41	0,962	167,1	0,853	1096,224
2,748	65,88	0,95	190,2	0,816	1096,363
2,765	57,18	0,904	174,5	0,840	1073,811
2,786	66,33	0,954	193,3	0,812	1095,820
2,819	59,66	0,915	183,4	0,826	1077,591
2,842	56,55	0,875	183,3	0,826	1068,948
2,848	67,53	0,965	198,9	0,804	1096,262
2,903	58,07	0,969	173,6	0,842	1072,608
2,923	64,16	0,9	208,0	0,793	1083,188
3,073	67,01	0,934	220,0	0,779	1084,822
3,097	56,51	0,879	198,7	0,805	1061,297
3,244	52,06	0,844	199,7	0,803	1049,203
3,246	69,69	0,963	234,4	0,764	1085,175
3,279	62,22	0,893	228,0	0,770	1067,378
3,301	57,89	0,842	226,5	0,772	1057,780
3,323	69,49	0,925	249,1	0,750	1081,129
3,555	64,66	0,852	269,3	0,733	1063,766
3,555	68,28	0,933	259,6	0,741	1072,113
3,578	66,48	0,958	247,8	0,751	1068,775
3,641	68,13	0,924	267,9	0,734	1069,391
3,653	69,35	0,972	260,1	0,740	1072,364
3,728	63,89	0,867	274,2	0,729	1058,912
3,783	60,77	0,853	269,0	0,733	1052,606
3,819	74,27	0,927	305,4	0,707	1075,970
3,89	72,88	0,938	301,6	0,710	1071,956
4,015	75,51	0,935	323,6	0,697	1073,471
4,079	66,41	0,886	305,1	0,708	1056,378
4,095	74,51	0,931	327,1	0,695	1069,846
4,229	71,66	0,914	330,9	0,692	1062,152
4,417	81,31	0,967	370,7	0,673	1074,804
4,446	68,12	0,914	330,7	0,693	1053,150
4,787	87,99	0,961	437,4	0,646	1077,733
4,795	81,28	0,87	447,1	0,643	1065,580
4,826	71,24	0,828	414,4	0,654	1050,509
4,996	77,49	0,812	475,8	0,634	1056,124

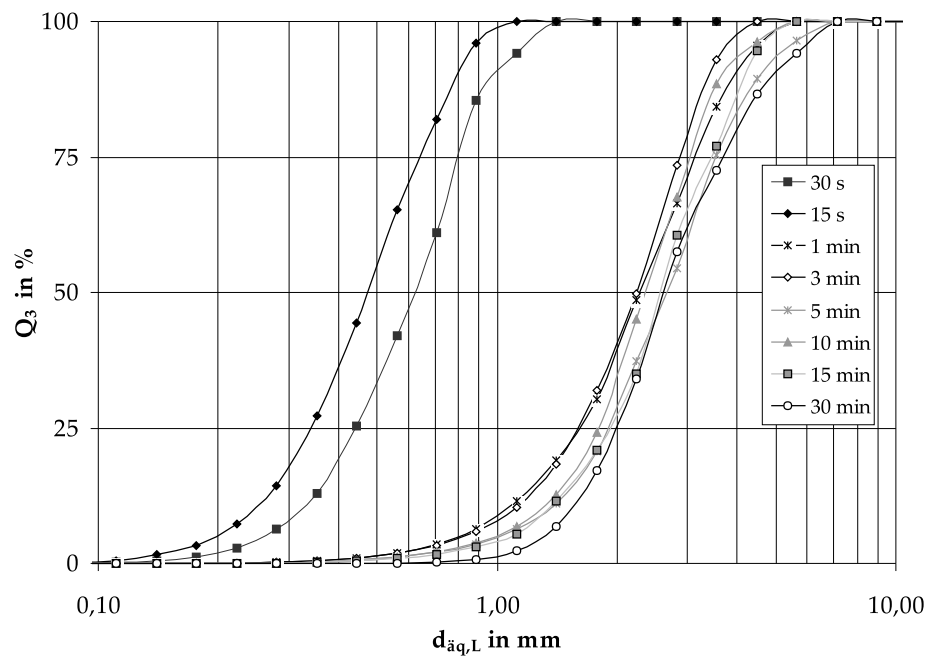
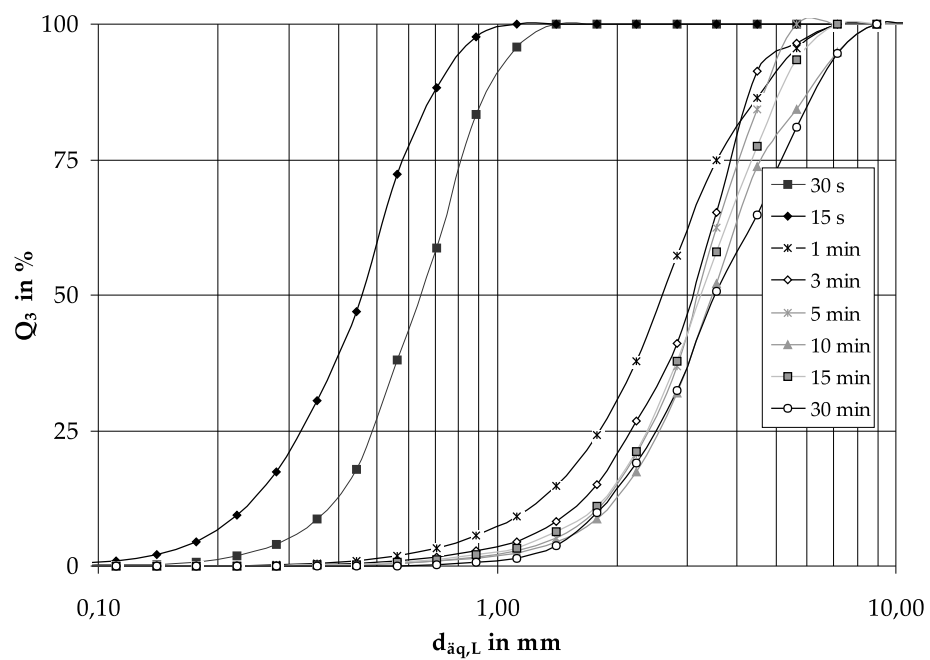
(a) $1,5 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$ (b) $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$

Abbildung A.6: Pelletflockenverteilung in Abhängigkeit von der Pelletierzeit bei 19 U/min , FM CF-2501

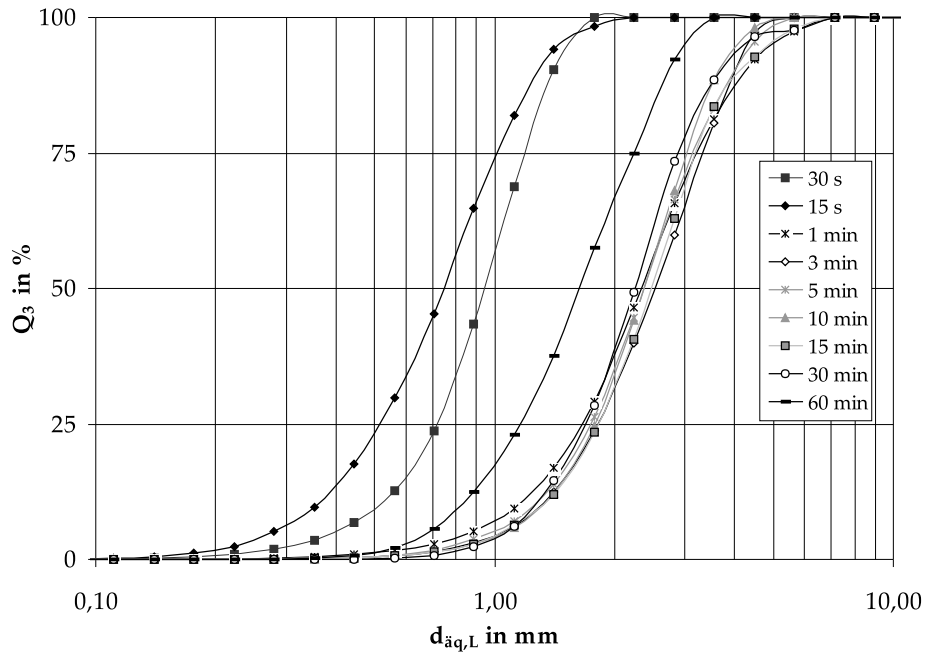
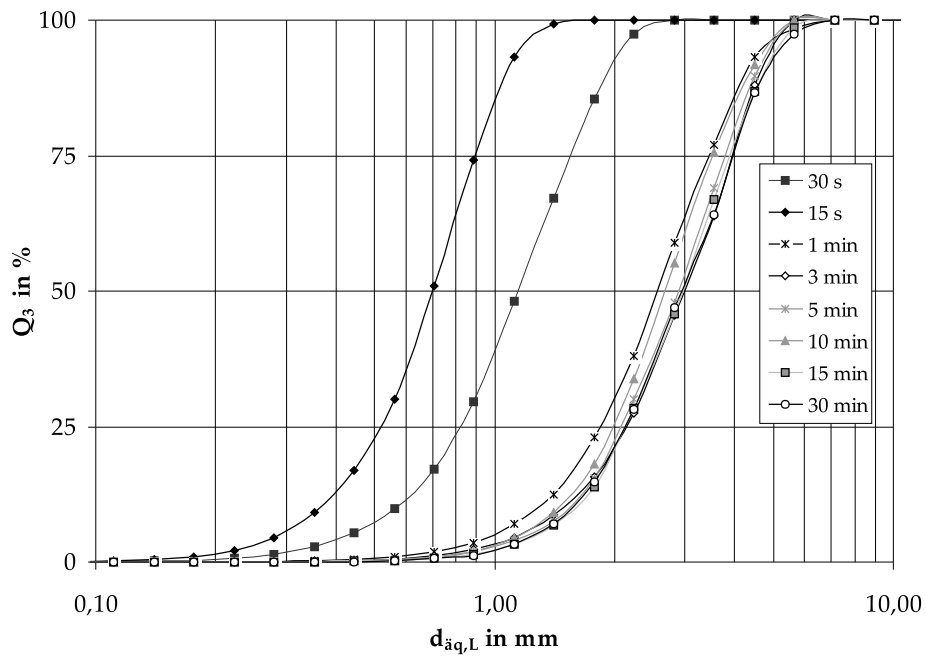
(a) $1,5 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$ (b) $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$

Abbildung A.7: Pelletflockenverteilung in Abhängigkeit von der Pelletierzeit bei 22 U/min , FM CF-2501

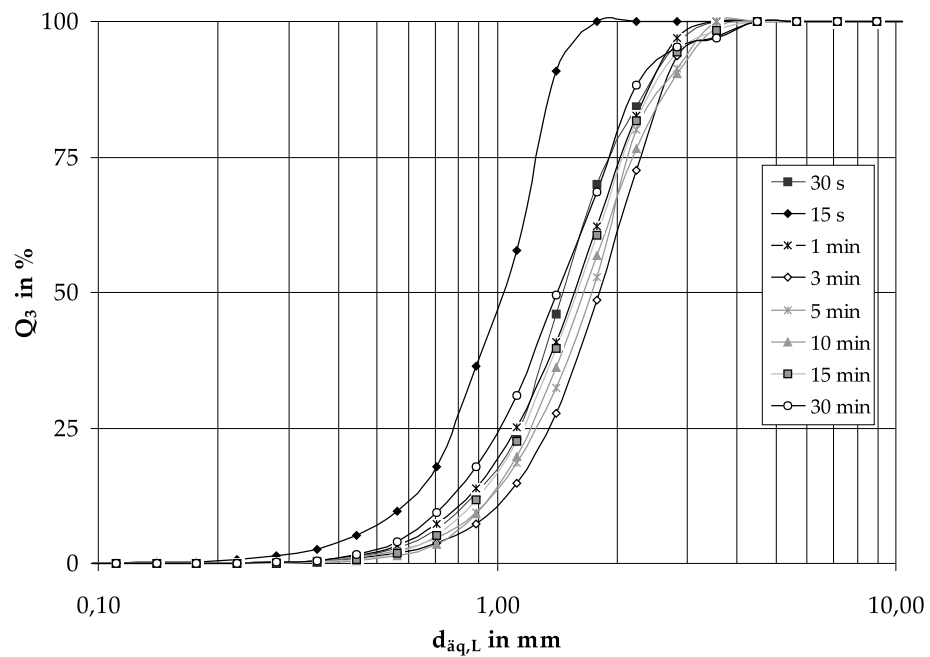
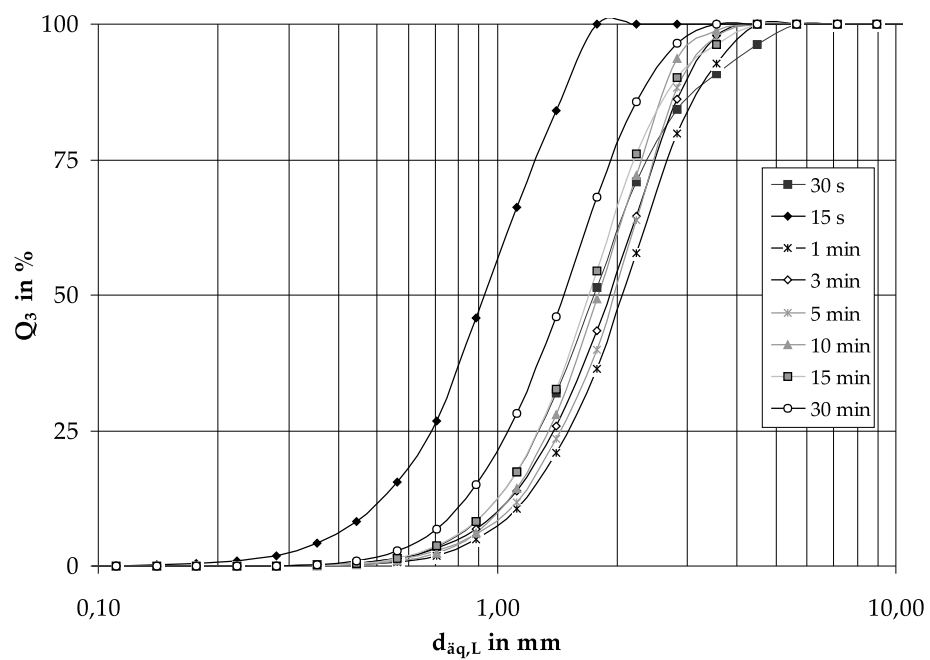
(a) $1,5 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$ (b) $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$

Abbildung A.8: Pelletflockenverteilung in Abhängigkeit von der Pelletierzeit bei 27 U/min , FM CF-2501

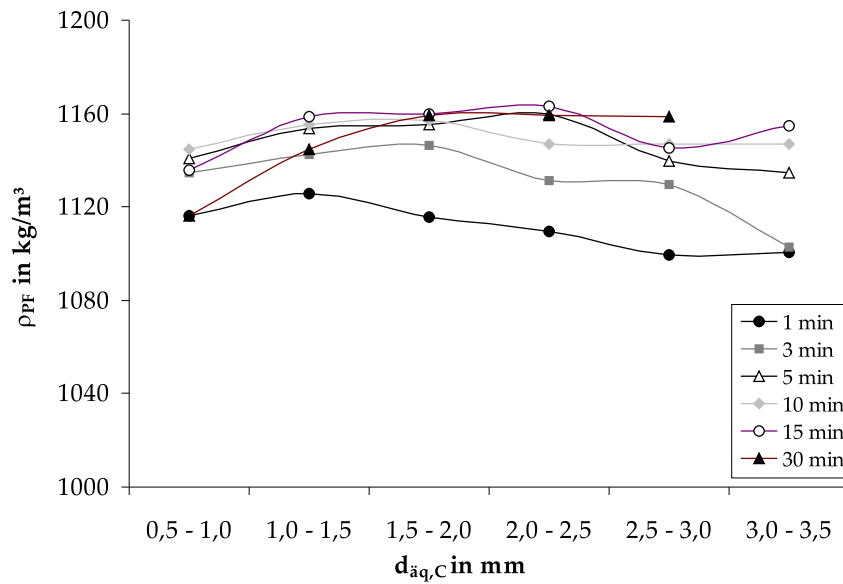
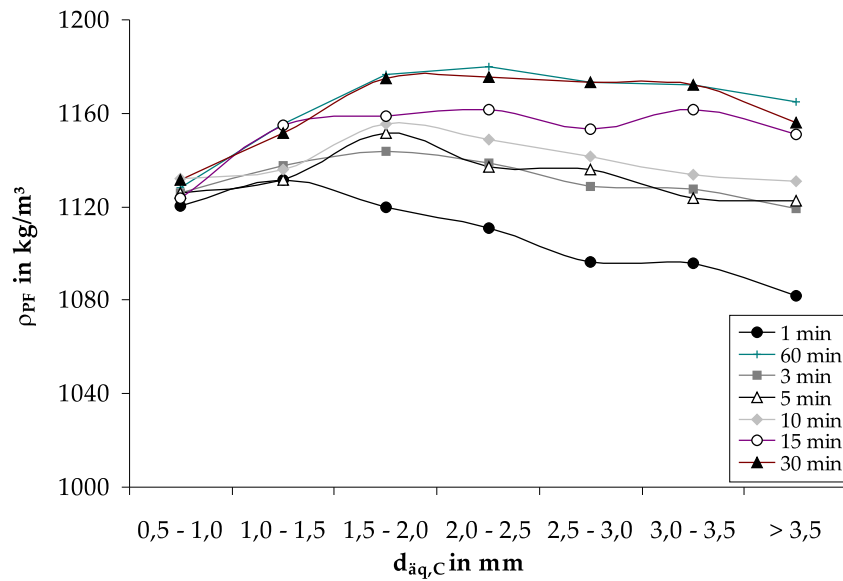
(a) $1.5 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$ (b) $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$

Abbildung A.9: Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Größenklasse und der Pelletierzeit bei 19 U/min ; FM CF-2501

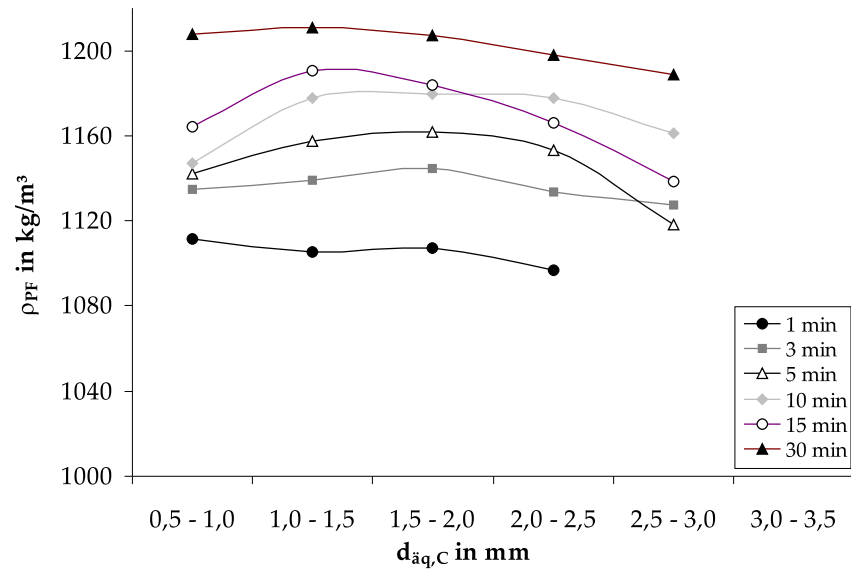
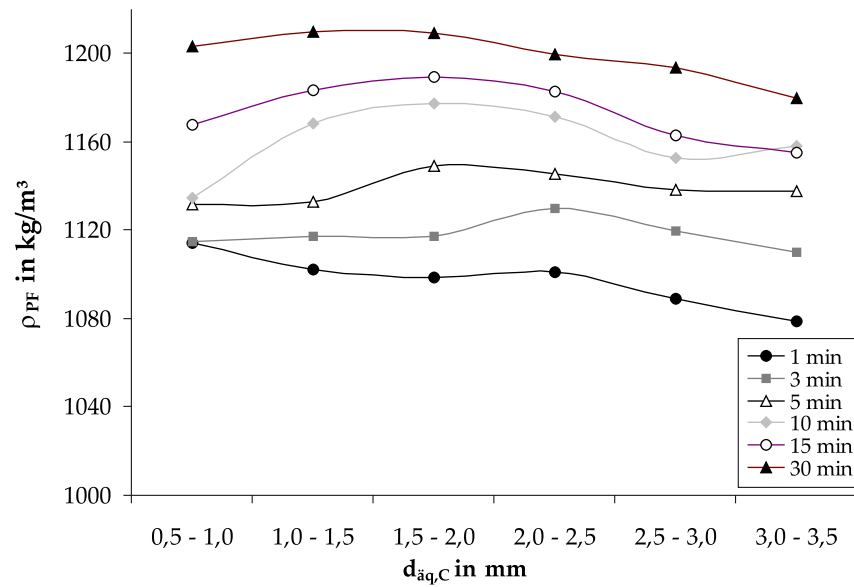
(a) $1,5 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$ (b) $2 \text{ kg}_{FM}/t_{FS}$

Abbildung A.10: Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Größenklasse und der Pelletierzeit bei 27 U/min; FM CF-2501

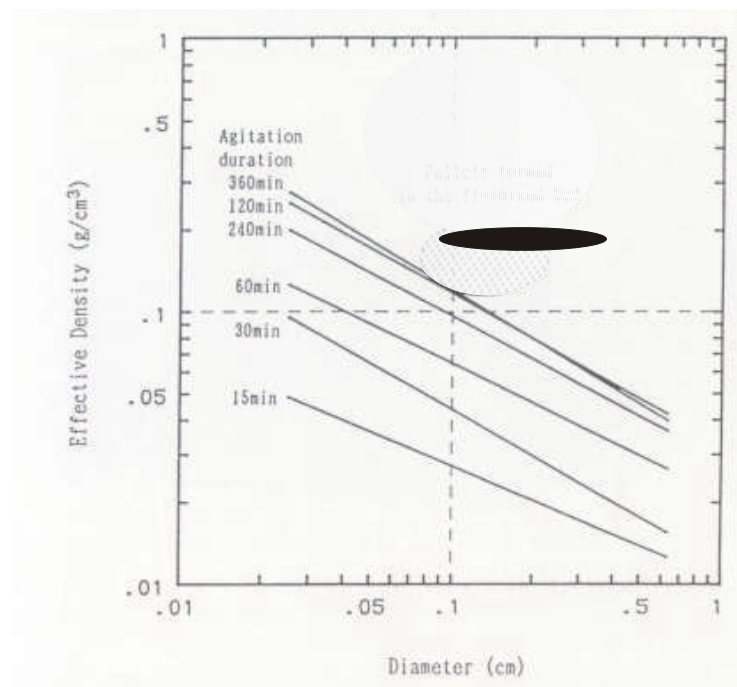


Abbildung A.11: Dichtevergleich der Literaturdaten - Kaolinpelletflocken mit eigenen Untersuchungen; Quelle [109], • - aus dem Kegelreaktor (22 U/min, 30 min, FM CF-2501)

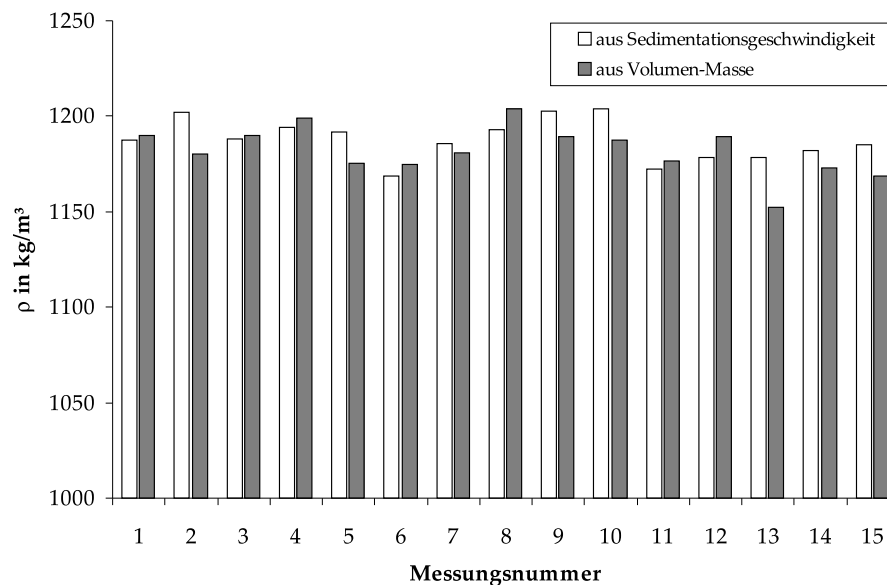
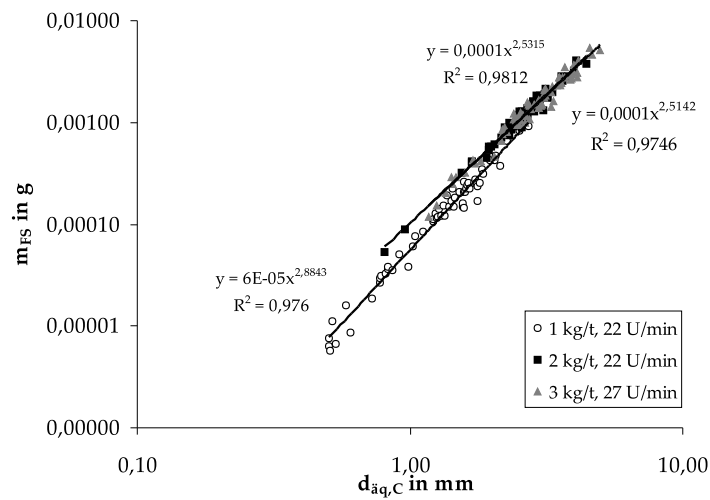
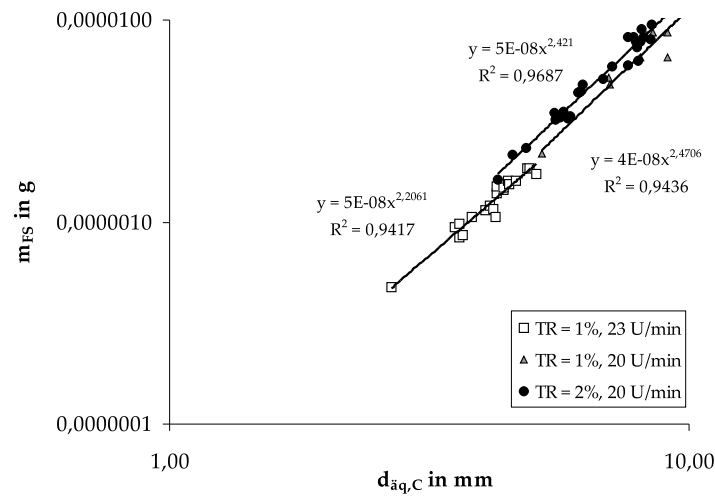


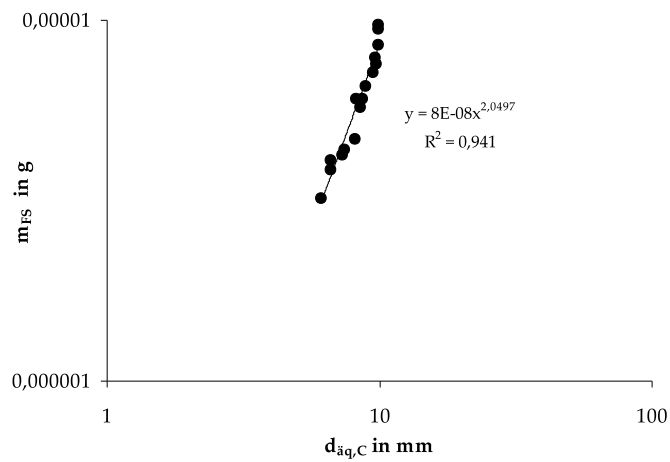
Abbildung A.12: Dichte der Pelletflocken aus zwei unabhängigen Bestimmungsverfahren als Nachweis für die Zuverlässigkeit der Hauptmethode zur Dichtebestimmung - Sedimentationsanalyse: ($\rho_{sed,mittel} = 1187,5 \pm 10,6 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{Vol-Masse,mittel} = 1182,1 \pm 12,8 \text{ kg/m}^3$)



(a) Eisenhydroxid



(b) Spülschlamm



(c) Faulschlamm

Abbildung A.13: Bestimmung der fraktalen Dimension anhand der (Gl. 3.3)

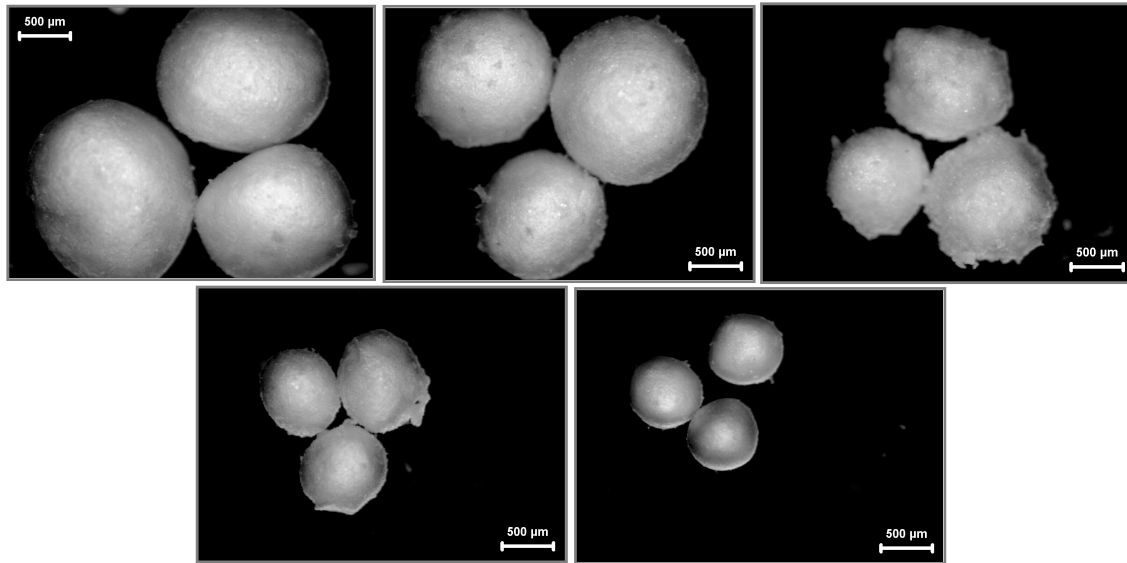


Abbildung A.14: Pelletflocken aus Kaolin, Z-7692; v.l.n.r. 20, 30, 40, 50, 60 U/min



Abbildung A.15: Misslungene Pelletierung des Spülschlammes infolge der Überschreitung der Feststoffkonzentration ($FS = 3\%$)

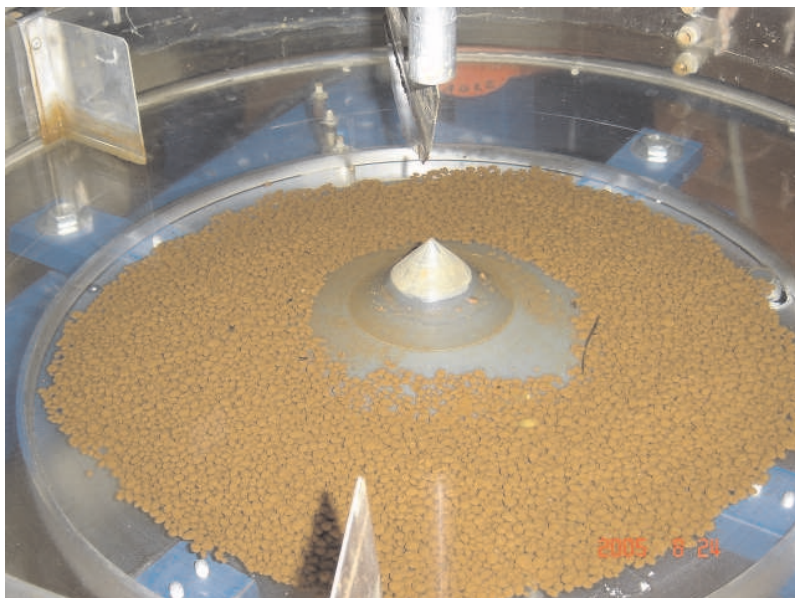


Abbildung A.16: Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlam, 3 kg/t , 22 U/min, 30 min

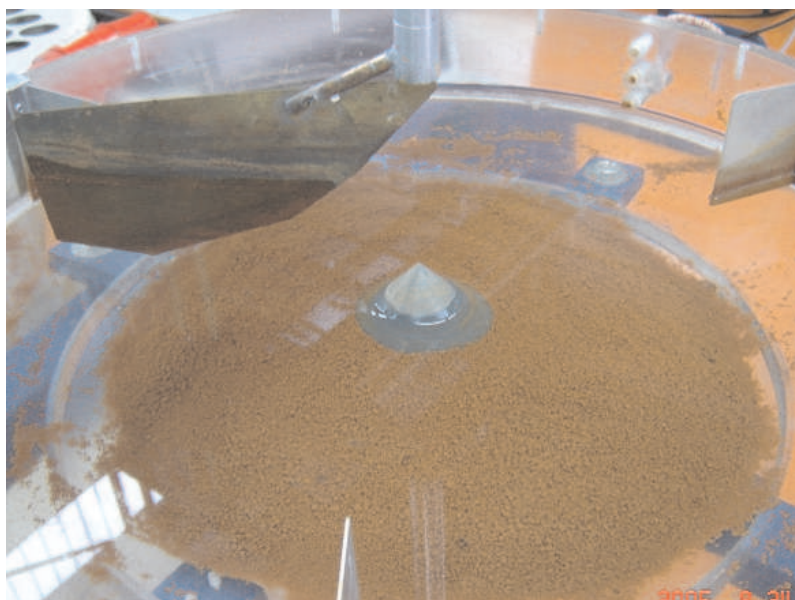


Abbildung A.17: Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlam, 3 kg/t , 22 U/min, 120 min - Einfluss der Pelletierzeitüberschreitung

Symbolverzeichnis

Abkürzungen

CFD Computer Fluid Dynamics

FM Flockungsmittel

FS Feststoff

NTU nephelometric turbidity units

PGV Partikelgrößenverteilung

PVA Polyvinylalkohol

REM Raster-Elektronen-Mikroskop

TR Trockenrückstand

TS Trockensubstanz

Symbole

β Kollisionsrate

β normalisierter Flockenradius

\emptyset Siebmaschenweite

η dynamische Viskosität

Γ Adsorptionskapazität

Λ Makromaßstab der Turbulenz

λ Mikromaßstab der Turbulenz

ν kinematische Viskosität

Ψ Sphärizität

ρ Dichte

ρ_e effektive Dichte

ρ_W Wasserdichte

ρ_{FS} Feststoffdichte

ρ_{PF} Dichte der Pelletflocken

ε Energiedissipationsrate

ε_{makro} Makroporosität

ε_{max} maximale Energiedissipationsrate

ε_{mikro} Mikroporosität

$\varepsilon_{P,min}$	minimale Aggregatporosität
ε_P	Porosität der Pelletflocken
A	Projektionsfläche
a	Aggregationskoeffizient
b	Festigkeitskoeffizient
C	Festigkeitskoeffizient
C_w	Widerstandsbeiwert
D	Trommelinnendurchmesser
d_D	Rührerdimension; Durchmesser
d_f	Fraktale Dimension
d_H	Rührerdimension; Höhe
d_P	Partikeldurchmesser
$d_{0,50}$	Medianwert der Anzahlverteilung
$d_{3,50}$	Medianwert der Volumenverteilung
$d_{aq,C}$	Flächenäquivalenter Durchmesser aus Camsizer-Gerät
$d_{aq,L}$	Flächenäquivalenter Durchmesser aus Leica-Bildanalyse
d_{Fl}	Flockendurchmesser
d_K	Keimdurchmesser
d_{PF}	Durchmesser der Pelletflocke
F	Kraft
F_A	Auftriebskraft
F_G	Schwerkraft
F_W	Widerstandskraft
G	Schergradient
g	Erdbeschleunigung
h_F	Flüssigkeitshöhe
h_K	Filterkuchenhöhe
k	Permeabilität
k^*	Funktionsfaktor
k_P	Funktionsfaktor
L	Längenabmessung
l_D	Kolmogorovscher Längenmaßstab der Turbulenz
M	Drehmoment
m	Masse
N	Flockenanzahl
n	Drehzahl
n_c	kritische Drehzahl
Ne	Newtonzahl

P	Leistung
p	Druck
p_A	atmosphärischer Druck
R	Rundheit
r_W	Wirbelradius
Re	Reynoldszahl
Re_c	kritische Reynoldszahl
Re_{vt}	Reynoldszahl der volltrubulenten Strömung
t	Tonne im Ausdruck kg/t
t	Zeit
U	Umfang
V	Volumen
v_f	Filtrationsgeschwindigkeit
v_R	Rührerumfangsgeschwindigkeit
v_s	Sedimentationsgeschwindigkeit
V_{FS}	Feststoffvolumen
V_{PF}	Volumen der Pelletflocken

Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung des Grundprinzips der Pelletierungsflockung	1
2.1	Pelletierungsflockung als Schnittmenge zweier Verfahrenstechniken . .	3
2.2	Doppelschichtmodell um ein negativ geladenes Teilchen nach [95] . .	5
2.3	Flockenbildungsmechanismen	6
2.4	Modifiziertes Polyacrylamid, kationisch	8
2.5	Darstellung der Mechanismen des klassischen Flockungsprozesses; a) perikinetische Flockung, b) orthokinetische Flockung (laminarer An- teil), c) orthokinetische Flockung (turbulenter Anteil), d) differentielle Sedimentation	9
2.6	Grundbauformen der Pelletierungsmaschinen; A - Aufgabegut, P - Pellets, W - Wasser, nach [91]	14
2.7	Schematische Darstellung der Wachstums- und Zerstörungsmechani- smen in Grün-Pelletsherstellung nach [96]	16
2.8	„Dehydrum“ nach [125]	19
2.9	„Sludge blanket clarifier“ nach [106]	20
2.10	Zylinderspaltreaktor - Couette reactor nach [35]	21
2.11	Kaolinflocken nach [35]	21
2.12	Kegelreaktor nach [49]	22
2.13	Mechanische Synärese, schematisch	25
2.14	Verformung und Verdichtung infolge Kollisionen	26
2.15	Darstellung des Druckprofils einer ruhenden und einer abrollenden Pelletflocke (bei geneigter Ebene)	27
2.16	Seriensystem nach Yusa [126]	28
2.17	Parallelsystem nach Yusa [126]	28
2.18	Erweitertes Parallelsystem mit Unterteilung in 2 Strukturmodelle . .	29
2.19	Postulierte Strukturen der Pelletflocken, stark vereinfacht	31
2.20	Neuzuordnung der Literaturquellen hinsichtlich der erweiterten Struk- turmodelle	32

3.1	Struktur „card-house“ von Kaolinteilchen nach [103]	36
3.2	Zetapotential von Kaolinteilchen, dispergiert in 0,001M KCl, gemessen mit Zetasizer III der Fa. Malvern	37
3.3	Partikelgrößenverteilung von Kaolin; Laserbeugungsspektrometer Helios, dispergiert in Isopropanol	37
3.4	Partikelgrößenverteilung ermittelt mit Laserbeugungsspektrometer, Mastersizer der Fa. Malvern	38
3.5	Lichtmikroskopaufnahmen	39
3.6	Drehrohrreaktor, schematisch	40
3.7	Kegelreaktor, schematisch	41
3.8	Startkeime für die Einzelschicht-Wachstumsversuche	43
3.9	Aufbereitung der Proben für mikroskopische Untersuchungen; hier Pelletflocken aus Eisenhydroxid	47
3.10	Beispiel der Bildanalyse zur Ermittlung der Makroporosität in Pelletflocken mit Himbeerstruktur	48
3.11	Vorgehensweise bei der Porenschließung	48
3.12	Schematische Darstellung der Unterschiede in der fraktalen Dimension [43]	49
3.13	Aufbauschema des Camsizers	50
3.14	Schritte der Kalibrierungsprozedur des Camsizers	51
3.15	Sphärizität in Abhängigkeit der Partikelform	52
3.16	Vorrichtung zur Schwerkraftfiltration	55
4.1	Strömungsbild im Drehrohrreaktor bei 20 U/min ; Pfeil zeigt die Drehrichtung.	57
4.2	Strömungsbild im Drehrohrreaktor bei 60 U/min ; Pfeil zeigt die Drehrichtung.	58
4.3	Energiedissipation im Kegelreaktor bei 10 l Füllvolumen	59
4.4	Re-Zahl in Abhängigkeit von der Drehzahl	61
4.5	NEWTON-Zahl in der Abhängigkeit von der REYNOLDS-Zahl	62
4.6	Mikromaßstab der Turbulenz (l_D) in Abhängigkeit von der Drehzahl	62
4.7	Geschwindigkeitsverteilung im Kegelreaktor bei 25 U/min und 1,5 cm unterhalb der Oberfläche; Mischen gegen Uhrzeigersinn	63
5.1	Wachstum der Pelletflocken auf markierten Keimen bei 0,05% FM C-498 und 0,5% Kaolinsuspension	66
5.2	Wachstum der Pelletflocken auf markierten Keimen bei 0,05% FM Z-7692 und 0,5% Kaolinsuspension	66
5.3	Ineinandergreifen der zwei Partikelschichten in der Pelletflocke	67

5.4	Abhängigkeit des maximalen Durchmessers der Pelletflocken in Abhängigkeit von Drehzahl (Drehrohrreaktor)	68
5.5	Größenverhältnisse der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl; FM Z-7692.	69
5.6	Formaspekte der Pelletflocken	70
5.7	Schnitt durch Pelletflocke, FM C-498, 20 U/min	71
5.8	Schnitt durch Pelletflocke mit Zwiebelstruktur, Schnittebene ohne Keim.	71
5.9	Aspekte des Wachstums nach Zwiebelschalen-Modell	72
5.10	REM-Aufnahme, original, ZAL	73
5.11	REM-Aufnahme nach der Umwandlung in schwarz-weiss Negativ mit der Software ImageTool, Grundlage für die Ermittlung der Flächenporosität	73
5.12	Sedimentationsgeschwindigkeit nach abgeschlossenem Wachstum in Abhängigkeit vom flächenäquivalenten Durchmesser der Pelletflocken und der Drehzahl; FM Z-7692. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Sedimentationsgeschwindigkeiten der idealen Kugel mit der angegebenen Dichte.	74
5.13	Mittlere Dichte der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur in Abhängigkeit von Drehzahl n und des Flockungsmittels	75
5.14	Änderung der Dichte der angelagerten Kaolinschichten auf den Startkeimen in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten (Dauer der mechanischen Synärese); C-498.	76
5.15	Verteilung der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl nach 5 min ; Z-7692	79
5.16	Verteilung der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Pelletierzeit bei 20 U/min ; Z-7692	80
5.17	Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus Drehrohrreaktor in Abhängigkeit von der Drehzahl und Pelletierzeit; Z-7692	81
5.18	Schnitt durch eine Pelletflocke mit Himbeerstruktur aus dem Drehrohrreaktor; C-498, 30 U/min	82
5.19	Abhängigkeit des Durchmessers der Pelletflocken von der Kaolinfeststoffmasse; C-498, 2 kg_{FM}/t_{FS} , 10 min . Die fraktale Dimension ergibt sich aus der Steigung der extrapolierten Potenzfunktionen.	83
5.20	Entwicklung der Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl und Pelletierzeit; C-498, 2 kg_{FM}/t_{FS}	84
5.21	Entwicklung der Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl und Pelletierzeit; Z-7692, 2 kg_{FM}/t_{FS}	85

5.22	Abhängigkeit der Dichte vom Flockungsmittel nach 5 min	85
6.1	Wachstum der Pelletflocken mit Himbeerstruktur mit überlagerten Funktionen nach Gl. 6.1; FM CF-2501	91
6.2	Einfluss der zu langen Pelletierzeit auf die Dimensionen der Pelletflocken; FM CF-2501, 1,5 kg_{FM}/t_{FS}	92
6.3	Einfluss der Dissipationsrate in Kombination mit der FM-Konzentration auf den Durchmesser der Pelletflocken. Die Korrelation basiert auf den maximalen $d_{50,3}$ -Werten für die jeweiligen Wachstumskurven.	93
6.4	Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus dem Kegelreaktor in Abhängigkeit von der Pelletierzeit; FM CF-2501, 1,5 kg_{FM}/t_{FS} , 22 U/min .	95
6.5	Rundheit in Abhängigkeit von der Pelletierzeit; FM CF2501, 22 U/min	95
6.6	Konturlinien der Pelletflocken zu unterschiedlichen Pelletierzeiten . .	96
6.7	Verhältnis des umfangsäquivalenten Durchmessers zu dem flächenäquivalenten Durchmesser	96
6.8	Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus dem Kegelreaktor in Abhängigkeit von der Pelletierzeit	98
6.9	REM-Aufnahmen der Pelletflocken mit Himbeerstruktur; weiss - Partikel, grau bis schwarz - Poren	98
6.10	Bestimmung der fraktalen Dimension anhand der Abhängigkeit des Durchmessers der Pelletflocken von der Kaolinfeststoffmasse; FM CF-2501 1,5 kg_{FM}/t_{FS} , 22 U/min	99
6.11	Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Größenklasse und der Pelletierzeit bei 22 U/min ; FM CF-2501	100
6.12	Porosität der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl und der Pelletierzeit; FM CF-2501, Pelletflockenfraktion 1,5-2,0 mm	102
6.13	Porosität der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Drehzahl und der Pelletierzeit bis 60 min; FM CF-2501, Pelletflockenfraktion 1,5-2,0 mm	103
6.14	Porenanzahl- und Porenflächenverteilung zu Beprobungszeiten: Änderung in der Makroporosität; 22 U/min und 1,5 kg_{FM}/t_{FS}	104
6.15	Makroporosität (ε_{macro}) in der Abhängigkeit von der Pelletierzeit; 22 U/min , 1,5 kg_{FM}/t_{FS}	105
6.16	Mikroporosität nach Gl. 6.3 in Abhängigkeit der Pelletierzeit (Gesamtporosität aus der Sedimentationsanalyse, $d_{aq,C} = 2,5-3$ mm); 22 U/min , 1,5 kg_{FM}/t_{FS}	106
6.17	Wachstumsverhalten der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm . .	109
6.18	Wachstumsverhalten der Pelletflocken aus Faulschlamm in Abhängigkeit von der Drehzahl und der FM-Konzentration	110

6.19	Größenentwicklung der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm bis zu 90 <i>min</i> der Pelletierzeit; 22 <i>U/min</i> , 2 kg_{FM}/t_{FS} , (Dichteentwicklung im relevanten Zeitraum; $\rho_{30min} = 1078 \text{ kg}/m^3$, $\rho_{60min} = 1079 \text{ kg}/m^3$, $\rho_{90min} = 1075 \text{ kg}/m^3$)	111
6.20	Größendichtevertelung der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm, 2 kg_{FM}/t_{FS}	111
6.21	Einfluss der Energiedissipation auf die mittlere Pelletflockengröße; Eisenhydroxidschlamm - 2 kg_{FM}/t_{FS} , Spülschlamm 3 kg_{FM}/t_{FS} nach 30 <i>min</i>	112
6.22	Änderung in der äußeren Morphologie der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm; 22 <i>U/min</i> , 2 kg_{FM}/t_{FS}	113
6.23	Äußere Struktur der Pelletflocken aus Spülschlamm	114
6.24	Äußere Morphologie der Pelletflocken aus Faulschlamm nach 30 <i>min</i>	114
6.25	Änderung der Rundheit im Laufe der Pelletierungszeit	115
6.26	Innere Struktur der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm	116
6.27	Innere Struktur der Pelletflocke aus Spülschlamm nach 30 <i>min</i>	116
6.28	Dichte der Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm nach 30 <i>min</i> ; FM Preastol-611	118
6.29	Dichte der Pelletflocken aus Spülschlamm in Abhängigkeit von der Drehzahl und Suspensionkonzentration (TS) nach 30 <i>min</i> ; FM Magnafloc-10, 3 kg_{FM}/t_{FS}	119
6.30	Dichte der Pelletflocken aus Faulschlamm nach 30 <i>min</i> ; FM BC-855, 15 kg_{FM}/t_{FS}	120
6.31	Dichtevergleich der Literaturdaten mit eigenen Untersuchungen	120
7.1	Pelletierfähigkeit der Schlämme im Kegelreaktor; Trockenrückstand (TR) nach der Schwerkraftentwässerung (3 <i>min</i>) in Abhängigkeit von der Pelletierzeit	122
7.2	Struktur des Filterkuchens während der Schwerkraftentwässerung	123
7.3	Schwerkraftentwässerung der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur; C-498. Das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,97$; (Mittelwert für alle Exponentiellfunktionen)	124
7.4	Schwerkraftentwässerung der Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus Kaolin; hergestellt bei 22 <i>U/min</i> , 30 <i>min</i> , FM CF 2501, 2 kg_{FM}/t_{FS}	125
7.5	Schwerkraftentwässerung der Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus Eisenhydroxidschlamm; hergestellt bei 22 <i>U/min</i> , 30 <i>min</i> , FM BC 611, 2 kg_{FM}/t_{FS}	125
7.6	Möglicher Einsatz der Pelletierungsflockung in der Schlammbehandlungskette	127

8.1	Gegenüberstellung der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur und Himbeerstruktur	132
A.1	Sedimentationsgeschwindigkeit der Pelletflocken mit Zwiebelstruktur .	140
A.2	Technische Zeichnung des Kegelreaktors; ohne Maßstab	141
A.3	Einschätzung der Pelletierungsflockung im Kegelreaktor	142
A.4	Schwerkraftentwässerung des Kaolinschlammes in Abhängigkeit vom Flockungsmittel; Pelletflocken mit Himbeerstruktur hergestellt bei 22 U/min , 30 min , 2 kg_{FM}/t_{FS}	143
A.5	Optische Bewertung der Pelletflocken aus dem Kegelreaktor	144
A.6	Pelletflockenverteilung in Abhängigkeit von der Pelletierzeit bei 19 U/min , FM CF-2501	147
A.7	Pelletflockenverteilung in Abhängigkeit von der Pelletierzeit bei 22 U/min , FM CF-2501	148
A.8	Pelletflockenverteilung in Abhängigkeit von der Pelletierzeit bei 27 U/min , FM CF-2501	149
A.9	Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Größenklasse und der Pelletierzeit bei 19 U/min ; FM CF-2501	150
A.10	Dichte der Pelletflocken in Abhängigkeit von der Größenklasse und der Pelletierzeit bei 27 U/min ; FM CF-2501	151
A.11	Dichtevergleich der Literaturdaten - Kaolinpelletflocken mit eigenen Untersuchungen; Quelle [109], • - aus dem Kegelreaktor (22 U/min , 30 min , FM CF-2501)	152
A.12	Dichte der Pelletflocken aus zwei unabhängigen Bestimmungsverfahren als Nachweis für die Zuverlässigkeit der Hauptmethode zur Dichtebestimmung - Sedimentationsanalyse	152
A.13	Bestimmung der fraktalen Dimension anhand der (Gl. 3.3)	153
A.14	Pelletflocken aus Kaolin, Z-7692; v.l.n.r. 20, 30, 40, 50, 60 U/min . .	154
A.15	Misslungene Pelletierung des Spülschlammes infolge der Überschreitung der Feststoffkonzentration ($FS = 3\%$)	154
A.16	Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm, 3 kg/t , 22 U/min , 30 min . .	155
A.17	Pelletflocken aus Eisenhydroxidschlamm, 3 kg/t , 22 U/min , 120 min - Einfluss der Pelletierzeitüberschreitung	155

Tabellenverzeichnis

3.1	Stoffeigenschaften der verwendeten Suspensionen und Schlämme . . .	34
3.2	Eigenschaften der verwendeten Flockungsmittel	35
4.1	Relevanter Drehzahlbereich im Kegelreaktor für verwendete Suspensionssysteme	59
5.1	Dicke der angelagerten Schichten	67
5.2	Abhängigkeit der Porosität der Pelletflocken von Drehzahl und Flockungsmittel	77
5.3	Auswahl der Flockungsmittelkonzentration	78
5.4	Merkmale der Anzahl- und Volumenverteilung der Pelletflocken mit Himbeerstruktur aus dem Drehrohrreaktor	80
5.5	Fraktale Dimension der Pelletflocken (d_f) mit Himbeerstruktur aus dem Drehrohrreaktor	83
5.6	Vergleich zwischen postulierten Strukturmodellen	87
6.1	Parameter der Wachstumsgleichung	94
6.2	Mittlere Größen der Pelletflockenschnitte während der Bestimmung der Makroporosität mittels Bildanalyse	106
6.3	Mikroporosität auf Basis der Flächenporosität aus den REM-Aufnahmen	107
7.1	Schlammvolumenindex von pelletiertem und von konventionell konditioniertem Schlamm	126
7.2	Trockenrückstand des in der Kammerfilterpresse entwässerten Spülschlammes	127
A.1	Exemplarische Auswertung der Bildanalyse für Pelletflocken aus Kaolin mit Zwiebelstruktur	139
A.2	Einschätzung der Pelletierungsflockung im Kegelreaktor anhand der Trübung und visuellen Beobachtungen	143

A.3	Exemplarische Auswertung der Sedimentationsanalyse für Pelletflo- cken aus Kaolin mit Himbeerstruktur; Kegelreaktor, CF-2501, 1,5 kg_{FM}/t_{FS} nach 30 min	145
A.4	Exemplarische Auswertung der Sedimentationsanalyse für Pelletflo- cken aus Eisenhydroxid mit Himbeerstruktur; Kegelreaktor, FM 611- BC, 3 kg_{FM}/t_{FS} , 22 U/min, nach 30 min	146

Literatur

- [1] ABDEL-ALIM, A.H.; HAMIELEC, A.E.: *Shear Degradation of Water-Soluble Polymers. I. Degradation of Polyacrylamide in a High-Shear Couette Viscometer*. Journal of Applied Polymer Science, 17:3769–3778, 1973.
- [2] ANNAPRAGADA, A.; NEILLY, J.: *On the modelling of granulation process: a short note*. Powder Technology, 89:83–84, 1996.
- [3] ANONYM. *Encyclopedia Britannica*, (6):62, 1964.
- [4] AUTHORS, COLLECTIVE: *Mixing in Coagulation and Flocculation*. Technical Report, American Water Works Association Research Foundation, 1991.
- [5] AUTORENKOLLEKTIV: *EKATO - Handbuch der Rührtechnik: Grundlagen, Auswahlkriterien, Anwendung*. EKATO, 1990.
- [6] AY, P.; HEMME, A.: *Verfahrenstechnische Optimierung der Schlammkonditionierung; Entwicklung eines Pelletierungsreaktors mit anschließender Elektrofiltration*. Berichte für die Deutsche Bundesstiftung, Umwelt, Osnabrück, 1993-94.
- [7] BACHE, D.H.; PAPAVALOPOULOS, E.N.: *Dewatering of alumino-humic sludge: impacts of hydroxide*. Water Research, 37:3289–3298, 2003.
- [8] BÄHR, S.: *Konditionierung und Entwässerung von industriellen und kommunalen Schlämmen durch Pelletierungsflockung*. Forum der Forschung-Wissenschaftsmagazin der Brandenburgischen Universität Cottbus, Germany, 2000.
- [9] BÄHR, S.: *Experimentelle Untersuchungen zu Grundprozesse der Pelletierungsflockung*. Doktorarbeit, BTU Cottbus, 2006.
- [10] BARAN, SH.; GREGORY, D.: *Flocculation of Kaolin Suspension by Cationic Polyelectrolytes*. Colloidal Journal, 1995.

- [11] BERNHARDT, H.; SCHELL, H.: *Effects of energy input during orthokinetic aggregation on the filterability of generated flocs*. Water Science Technology, 27(10):35–65, 1993.
- [12] BESRA, L.: *Flocculation and dewatering of kaolin suspensions by polyacrylamides in presence of some surfactants*.
- [13] BIGGS, S. ; HABGOOD M.; JAMESON G. J.; YAN Y.: *Aggregate structure formed via a bridging flocculation*. Chemical Engineering Journal, 80:13–22, 2000.
- [14] BRANDES, V.: *Optimierung der Herstellung von Eisenhydroxidpellets unter Verwendung von $Fe(OH)_3$ -Schlämmen aus verschiedenen Grubenwasseraufbereitungsanlagen*. Diplomarbeit, BTU Cottbus, 2005.
- [15] BRATBY, J.: *Coagulation and flocculation*. Uplands Press, 1980.
- [16] BUECHE, F.: *Mechanical degradation of high polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 4(10):101–106, 1960.
- [17] BURKERT, H.; HORACEK, H.: *Anwendung von Flockungsmitteln bei der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung*. Chem.-Ing.-Tech., 58(4):279–286, 1986.
- [18] BUSHELL, G.C.; YAN, Y.D.; WOODFIELD D.; RAPER J.; AMAL R.: *On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates*. Advances in Colloid Science, 95:1–50, 2002.
- [19] CAMP, T.R.; STEIN, P.C.: *Velocity gradients and internal work in fluid motion*. Boston Society of Civil Engineers, 30(4):219–237, October 1943.
- [20] CARTY, W. M.: *The colloidal nature of kaolinite*. American Ceramics Soc. Bull., 1999.
- [21] CHARKABORTI, R. K.; ATKINSON J. F.; BENSCHOTEN J. E.: *Characterisation of alum floc by image analysis*. Environmental Science Technology, 34(18):3969–3976, 2000.
- [22] CHRISTAN, D.S.: *Praxiswissen - Chemische Verfahrenstechnik*. Springer Berlin, 2005.
- [23] CHU, P.C.; LEE, D.J.: *Structural analysis of sludge flocs*. Advanced Powder Technology, 15(5):515–532, 2004.
- [24] CLARK, M.M.; ASCE, A.M.: *Critique of Camp and Stein's RMS velocity gradient*. Environmental Engineering, 111(6):741–754, Decemer 1985.

- [25] CLEASBY, J.L.: *Is velocity gradient a valid turbulent flocculation parameter?* Environmental Engineering, 110(5):875–895, October 1984.
- [26] DHARMAPPA, H.B.; VERINK, J.; FUJIWARA O.; VIGNESWARAN S.: *Optimal design of a flocculator*. Water Research, 27(3):513–519, 1993.
- [27] DICKINSON, E.; ERIKSON, L.: *Particle flocculation by adsorbing polymers*. Advances in Colloid and Interface Science, 34:1–29, 1991.
- [28] DOBIAS, B.: *Coagulation and Flocculation. Theory and Applications*. Marcel Dekker, 1993.
- [29] DUUREN, F.A.: *Defined velocity gradient model flocculation*. Sanitary Engineering Division, 94:671–682, 1968.
- [30] ELIMELECH, M.; GREGORY, J.; JIA X.; WILLIAMS R.: *Particle deposition and aggregation: measurement, modelling, and simulation*. Oxford, 1998.
- [31] ELMALEH, S.; JABBOURI, A.: *Flocculation energy requirement*. Water Research, 25(8):939–943, 1991.
- [32] FLEER, G.J.; SCHEUTJENS, J.M.H.M.; STUART M.A.C.: *Theoretical progress in polymer adsorption, steric stabilization and flocculation*. Colloids and Surfaces, 31:1–29, 1988.
- [33] FLEER, G. J.; COHEN STUART, M. A.; SCHEUTJENS J. M. H. M.; COSGROVE T.; VINCENT; B.: *Polymer at interfaces*. Chapman and Hall, 1993.
- [34] FRANCOIS, R.J.; VAN HAUTE, A.A.: *The role of rapid mixing time on a flocculation process*. Water Science Technology, 17(6/7):1091–1101, 1985.
- [35] GLASGOW, A.L.: *Physicochemical Influences upon Floc Deformability, Density and Permeability*. www.che.ksu.edu, (-):1–10, 2004.
- [36] GLASGOW, L.A.; LIU, S.X.: *Effects of dosing regimen and agitation profile upon floc characteristics*. Chem. Eng. Comm., 132:223–237, 1995.
- [37] GMBH, FIRMA KURT RETSCH: *Bedinungsanleitung; Korngrößenanalyssystem Camsizer*. Haan, 1999.
- [38] GOHLKE, U.; OTTO, A.; DAVID P.: *Superfloc Polymere für Trennprozesse*. Informationsmaterial zur Produktpalette der Cytec-Polymere.
- [39] GORCZYCA, B.; GANCZARCZYK, J.: *Image analysis of alum coagulated mineral suspensions*. Environmental Technology, 17:1361–1369, 1996.

- [40] GORCZYCA, B.; GANCZARCZYK, J.: *Structure and Porosity of Alum Coagulation Flocs*. Water Quality Research Journal of Canada, 34:653–666, 1999.
- [41] GORCZYCA, B.; GANCZARCZYK, J.: *Fractal Analysis of Pore Distribution in Alum Coagulation and Activated Sludge Flocs*. Water Quality Research Journal of Canada, 36:687–700, 2001.
- [42] GORCZYCA, B.; GANCZARCZYK, J.: *Flow rates through alum coagulation and activated sludge flocs*. Water Quality Research Journal of Canada, 37(2):389–398, 2002.
- [43] GREGORY, J.: *Fundamentals of flocculation*. Critical Reviews in Environmental Control, 19(3):185–230, 1989.
- [44] GREGORY, J.: *The density of particle aggregates*. Water Science Technology, 36(4):1–13, 1997.
- [45] GREGORY, J.; GUIBAI, L.: *Effects of dosing and mixing conditions on polymer flocculation of concentrated suspensions*. Chemical Engineering Community, 108:3–21, 1991.
- [46] GURKA, D.: *Untersuchungen von Pelletierungsvorgängen im Kreisreaktor und Strömungssimulation mittels CFX*. Studienarbeit, BTU Cottbus, 2005.
- [47] HAARMANN-KÜHN, H.: *Untersuchungen zur Auswirkung von anorganischen Salzen in Lösungen anionischer Polymere auf deren Wirkung als Flockungsmittel in der Steinkohleaufbereitung*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2001.
- [48] HEATH, A.R.; KOH, P.T.L.: *Combined population balance and CFD modeling of particle aggregation by polymeric flocculant*. Third International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, CSIRO, Melbourne, Australia, 2003.
- [49] HEMME, A.; POLTE, R.; AY P.: *Pelleting flocculation-the alternative to traditional sludge conditioning*. Aufbereitungstechnik, 36:226–235, 1995.
- [50] HERRINGTON, T.M.; MIDMORE, B.R.; WATTS J.: *Flocculation of kaolin suspensions by polyelectrolytes*. American Chemical Society; Symposium series, 1993.
- [51] HIGASHITANI, K; KUBOTA, T.: *Pelleting flocculation of colloidal latex particles*. Powder Technology, 51:61–69, 1987.

- [52] HIGASHITANI, K.; SHIBATA, T.: *Formation of pellet flocs from kaolin suspension and their properties*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 20(2):152–156, 1987.
- [53] HONG, D.L.; GANCZARCYK, J.: *Stroboscopic determination of settling velocity; Size and Porosity of activated sludge flocs*. Water Research, 21(3):257–262, 1987.
- [54] HONG, D.L.; GANCZARCYK, J.: *Flow through activated sludge flocs*. Water Research, 22(6):789–792, 1988.
- [55] HUBER, H.: *Die ganze Welt der Schlammbehandlung*. 1. Fachtagung - Klärschlamm in Berching, 2003.
- [56] IDE, T.; KATAOKA, K.: *A technical innovation in sludge blanket clarifiers*. Filtration and Separation, 03/04:152–156, 1980.
- [57] IDE, T.; YUSA, M.: *Solid-liquid separation by pelleting flocculation*. Filtration and Separation, 01/02:40–41, 1979.
- [58] IVESON, S.M.; LITSTER, J.D.; ENNIS B. J.: *Fundamental studies of granule consolidation, Part 1. Effects of binder content and binder viscosity*. Powder Technology, 88:15–20, 1996.
- [59] IVESON, S.M.: *Limitation of one-dimensional population balance of wet agglomeration processes*. Powder Technology, 124:219–229, 2002.
- [60] IWATA, S.; TABUCHI, T.; WARKENTIN B.: *Soil-water interaction. Mechanisms and application*. Marcel Dekker Inc., 1995.
- [61] JOHNSON, C.P.; LI, X.; LOGAN B.E.: *Settling Velocities of Fractal Aggregates*. Environmental Science Technology, 30(6):1911–1919, 1996.
- [62] KLUTE, R.; HAHN, H.H.: *Laboruntersuchungen über den Einfluss der Art des Energieeintrages auf den Flockungsvorgang*. Vom Wasser, 43:215–235, 1975.
- [63] KOBAYASHI, T.; SUZUKI, H.; IDE T.: *Application of pelleting flocculation process to solid-liquid separation*. Proceedings of the 2nd World Congress of Chemical Engineering, Montreal, 4:134–137, 1981.
- [64] KRAUME, M.: *Mischen und Rühren*. Wiley-Vch, 2003.
- [65] KULICKE, W.; KLEIN, J.: *Zur Frage der Instabilität von Polyacrylamidlösungen*. Die angewandte makromolekulare Chemie, 69:189–210, 1978.

- [66] LAGAY, G.; SCHULZ, O.; ZIMEHL R.: *Dispersionen und Emulsionen*. Steinkopff-Darmstadt, 1997.
- [67] LEENTVAAR, J.; YWEMA, T.S.J.: *Some dimensionless parameters of impeller power in coagulation.flocculation processes*. Water Research, 14(2):135–140, 1980.
- [68] LETTERMAN, R.D.; QUON, J.E.; GEMMELL R.S.: *Influence of rapid-mix parameters on flocculation*. American Water Works Association, 65:716–722, 1973.
- [69] LIM, M.; AMAL, R.; PINSON D.; CATHERS B.: *Discrete Particle Method Modelling of Flocs Behaviour*. www.beckman.com/literature/Bioresearch, (-):1–22.
- [70] LIU, L.X.; LITSTER, J.D.: *Population balance modelling of granulation with a physically based coalescence kernel*. Chemical Engineering Science, 57:2183–2191, 2002.
- [71] LÖFFLER, F.; RAASCH, J.: *Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Vieweg Verlag, Braunschweig, 1992.
- [72] LUPASCU, T.; DRANCA, I.; SANDU M.; DRAGAN S.; GHIMICI L.: *Study of some flocculating processes with cationic polyelectrolytes*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 220:11–19, 1994.
- [73] MASHLIYAH, J.B.; POLIKAR, M.: *Terminal velocity of porous spheres*. The Canadian Journal of Chemical Engineering Science, 5(6):299–302, 1980.
- [74] MATIJASIC, G.; GLASNOVIC, A.: *Measurement and evaluation of drag coefficient for settling of spherical particles in pseudo plastic fluids*. Chem. Biochem. Eng. Q., 15:21–24, 2001.
- [75] MATSUMOTO, K.; SUGANUMA, A.: *Settling velocity of a permeable model floc*. Chemical Engineering Science, 32:445–447, 1977.
- [76] MATSUMOTO, K.; SUGANUMA, A.; KUNII, D.: *Effect of permeability on the settling velocity of an actual floc*. Chemical Engineering Science, 33:1554–1556, 1978.
- [77] MCCONNACHIE, G.L.: *Turbulence intensity of mixing in relation to flocculation*. Environmental Engineering, 117(6):731–750, 1991.

- [78] MHAISALKAR, V.A. ; PARAMASIVAM R.; BHOLE A.G.: *An innovative technique for determining velocity gradient in coagulation-flocculation process*. Water Research, 20(10):1307–1314, 1986.
- [79] MOLSKI, A.; NOWICKI, W.: *A model of flocculation by very-high-molecular-weight polymers*. Colloid and Polymer Science, 267:506–510, 1989.
- [80] MORRISON, I.D.; ROSS, S.: *Colloidal dispersions. Suspensions, emulsions, and foams*. John Wiley and Sons, 2002.
- [81] MÜLLER, J.: *Vergleichende Untersuchungen der Pelletierungsflockung in zwei unterschiedlichen Reaktoren*. Diplomarbeit, BTU Cottbus, 1996.
- [82] MÜLLER, R.H.: *Zetapotenzial und Partikelladung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 37, 1996.
- [83] NAGEL, M.: *Zur inneren Morphogenese von Flocken mittels Clusteranalyse*. Doktorarbeit, BTU Cottbus, 2001.
- [84] NAGEL, M.; AY, P.: *Characterization of Floc Structure Using Cluster Analysis*. Particle System Characterisation, 16:226–237, 1999.
- [85] NAVARRETE, R. C.; LE, V.A.; GLASRUDE G.G.; MOCOSKO C.W.; SCIVEN L.E.: *Theoretical and applied rheology*. Elsevier, Brussels, 1992.
- [86] NOBBS, D.; TANG, P.; RAPER J.A.: *The design, construction and commissioning of a low-cost optical particle size analyser specifically for measurement of settling velocities and size of flocs*. Measurement Science and Technology, 13:297–302, 2002.
- [87] PANDEY, S.R.; TRIPATHY, T.; BHAGAT R.P.; SINGH R.P.: *Divided flocculant addition: a way to minimize flocculant addition*. Metals Materials and Processes, 12(1):27–34, 2000.
- [88] PANSWAND, T.; POLWANICH, S.: *Pilot plant application of a pelletisation process on low-turbidity river water*. Aqua, 47(5):236–244, 1998.
- [89] PANSWAND, T.: *Performance improvement of a pelletisation system by pellet recirculation*. Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua, 49:329–340, 2000.
- [90] PATIL, D.P.; ANDREWS, J.R.G.; THLHERR P.T.U.: *Shear flocculation - kinetics of floc coalescence and breakage*. International Journal of Mineral Processing, 61:171–188, 2001.

- [91] PIETSCH, W.: *Agglomeration Processes. Phenomena, technologies, equipment*. Wiley VCH Verlag, 2002.
- [92] REITER, M.; SCHMIDT, M.; WIESMANN U.: *Flockulation im durchströmten Zylinderrührer. Teil 2*. gwf-wasser/abwasser, 4(120):176–182, 1979.
- [93] REUTER, J.M.: *Polyelektrolyte und ihre Anwendung bei der Eindickung und Entwässerung von Abwasser-Schlammern*. Chemie-Ingenieur-Technik, 48(5), 1976.
- [94] RIEBEL, U.: *Grundlagen der Verfahrenstechnik - Mechanische Verfahrenstechnik*. Skript der Vorlesungsreihe, BTU Cottbus.
- [95] ROTH, E.R.: *Grenzflächeneffekte bei der Fest/Flüssig-Trennung*. Chemie-Ingenieur-Technik, 63(2):104–115, 1991.
- [96] SASTRY, K.V.S.; FUERSTENAU D.W: *Mechanisms of Agglomerate Growth in Green Pelletization*. Powder Technology, 7:97–105, 1973.
- [97] SASTRY, K.V.S.; DONTULA, P.; HOSTEN C.: *Investigation of the layering mechanisms of agglomerate growth during drum pelletization*. Powder Technology, 130:231–237, 2003.
- [98] SCHUBERT, H.: *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Viley-VCH, 2003.
- [99] SCHULTE, A: *Theoretische und experimentelle Betrachtungen zur Pelletierungsflockung als Kombination der Flockungs- und Pelletiertechnik*. Diplomarbeit, BTU Cottbus, 2006.
- [100] SCHULZE, J.H.: *Grenzflächenvorgänge bei Aufbereitungsprozessen - Flotation und Flockung*. Aufbereitungstechnik, 33:434–438, 1992.
- [101] SKOLNIK, J.; FIXMANN, M.: *Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte*. Macromolecules, 10(5), 1977.
- [102] SOMASUNDARAN, P.; RUNKANA, V.: *Modeling flocculation of colloidal minerals suspensions using population balances*. International Journal of Mineral Processing, 72:33–55, 2003.
- [103] SONNTAG, H.; STRENGE, K.: *Coagulation kinetics and structure formation*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1987.
- [104] SPICER, P.T.; PRATSINIS, S.E.: *Coagulation and Fragmentation: Universal Steady-State Particle Size Distribution*. AIChE Journal, 42(6):1612–1613, 1996.

- [105] STAHL, W.; FORST, S. ; BEISER M: *Untersuchung der Abscheidung von Schlämmen in Dekantierzentrifugen unter Berücksichtigung der Stabilität der Grenzschicht zwischen Schlamm und Zentrat*. <http://www.ciw.uni-karlsruhe.de>, (-), 2000.
- [106] SUZUKI, K.; KATAOKA, K.; TSUNODA S.: *New claryfier is small, economic and energy efficient*. Pulp and Paper Canada, 81(6):100–106, 1980.
- [107] SWERIN, A.; ÖDERG, L.; WAGBERG L.: *An extended model for the estimation of the flocculation efficiency factors in multicomponent flocculant systems*. Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects, 113:25–38, 1996.
- [108] TAMBO, N.; OZAWA, G.; KIHARA.; Y: *Replacement of the final settling basin by a fluidized pellet bed separator to improve efficiency of activated sludge system*. Water Science Technology, 27(11):253–256, 1993.
- [109] TAMBO, N.; WANG, X.C.: *The mechanism of pellet flocculation in a fluidized-bed operation*. Aqua, 42(2):67–76, 1993.
- [110] TAMBO, N.; WATANABE, Y.: *Physical Characteristics of Flocs-I. The Floc Density Function and Aluminium Floc*. Water Research, 13:409–419, 1979.
- [111] TANG, P.; RAPER, J.A.: *Modelling the settling behaviour of fractal aggregates-a review*. Powder Technology, 123:114–115, 2002.
- [112] TEKIPPE, R.J.; HAM, R.K.: *Velocity-gradient paths in coagulation*. American Water Works Association, 63:439–448, 1971.
- [113] THOMAS, D.N.; JUDD, S.J.; FAWCETT F.: *Flocculation modelling: a review*. Water Research, 33(7):1579–1999, 1999.
- [114] WALASZEK, W.; AY, P.: *Extended interpretation of the structural attributes of pellet flocs in pelleting flocculation*. Minerals Engineering, 19:1397–1400, 2006.
- [115] WALKER, H.W.; GRANDT, S.B.: *Influence of surface charge and particle size on the stabilization of colloidal particles by model polyelectrolytes*. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and engineering aspects, 135(1-3):123–133, 1998.
- [116] WANG, X.C.; JIN, P.K.; YUAN E.R.; TAMBO N.: *Pilot study of a fluidized-pellet-bed technique for simultaneous solid/liquid separation and sludge thickening in a sewage treatment plant*. Water Science and Technology, 49(10):81–88, 2004.

- [117] WATANABE, Y.; TANAKA, K.: *Innovative Sludge Handling Through Pelletization/Thickening*. Water Research, 33:3245–3252, 1999.
- [118] WEBB, C.; BLACK, J.; ATKINSON B.: *Liquid Fluidisation of Highly-Porous Particles*. Chemical Engineering Research and Design, 61(2):125–134, 1983.
- [119] WIEHE, W.: *Zentrales Analytisches Labor, BTU Persönliche Mitteilung*, 2003.
- [120] WIESE, B.: *Untersuchungen zur Pelletierungsflockung - Vergleich zwischen zwei Wachstumsmodellen des Parallelsystems*. Studienarbeit, BTU Cottbus, 2006.
- [121] WIESMANN, U.: *Flockulation im durchströmten Zylinderrührer. Teil 1. gwf-wasser/abwasser*, 3(120):126–137, 1979.
- [122] WONG, K.; CABANE, B.; DUPLESSIX R.: *Interparticle distances in flocs*. Journal of Colloid Interface Science, 123:466–481, 1988.
- [123] WU, C.C.; WU, J.J.: *Effect of charge neutralisation on the dewatering performance of alum sludge by polymer conditioning*. Water Science and Technology, 44(10):315–319, 2001.
- [124] YUSA, M.; GAUDIN, A.M.: *Formation of pellet like flocs of kaolinite by polymer chains*. Ceramic Bulletin, 43(5):402–406, 1964.
- [125] YUSA, M.; SUZUKI, H.; TANAKA S.: *Separating Liquids from Solids by Pellet Flocculation*. Journal of American Water Works Association, 1975.
- [126] YUSA, M.: *Mechanisms of Pelleting Flocculation*. International Journal of Mineral Processing, 4:293–305, 1977.
- [127] ZHAO, Y.Q.; PAPAVALOPOULOS, E.N.; BACHE D.H.; MACKINNON P.A.: *Polymer conditioning of alum sludge and discrepancies between estimates of the optimum dosage*. Water Science and Technology, 46(10):115–121, 2002.
- [128] ZHAO, Y.Q.: *Correlation between floc physical properties and optimum polymer dosage in alum sludge conditioning and dewatering*. Chemical Engineering Journal, 92:227–235, 2003.
- [129] ZLOKARNIK, M.: *Rührtechnik - Theorie und Praxis*. Springer, 1999.